

Beziehungen zwischen Kenngrößen von Ketonen
und deren Reaktivität bei der Umsetzung
mit Lithium-Phenylacetylid

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

Vorgelegt von
Friedrich Wolfgang Donner aus Apolda/Thüringen,
Frankfurt am Main, 1962.

1963.

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main



Dekan: Prof.Dr. Th.Wieland
1. Gutachter: Prof.Dr. W.Ried
2. Gutachter: Prof.Dr. H.-J.Teuber

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.1962
Tag der Promotion: 29. 1.1963

Inhaltsverzeichnis

Aufgabenstellung

I THEORETISCHER TEIL

- 1.) Umsetzung von Carbonylverbindungen mit nucleophilen Substanzen.
 - 1.1.) Nucleophile Komponente.
 - 1.1.1.) Mechanismus der Umsetzung mit Basen.
 - 1.1.2.) " " " " Pseudosäuren.
 - 1.1.3.) " " " " Kryptobasen.
 - 1.1.3.1.) Grignard-Verbindungen.
 - 1.1.3.2.) Li-organische Verbindungen.
 - 1.2.) Die Reaktivität der Carbonylgruppe beeinflussende Faktoren.
- 2.) Methoden zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse an der Carbonylgruppe.
 - 2.1.) Kenngrößen zur Charakterisierung der Carbonylfunktion.
 - 2.2.) Wasserstoffbrückensysteme.
 - 2.3.) Methoden zur Bestimmung von Wasserstoffbrückengleichgewichten.
 - 2.3.1.) Veränderung der UV-Spektren durch H-Brückenbildung.
 - 2.3.2.) Veränderung der IR-Spektren durch H-Brückenbildung.
 - 2.3.2.1.) Extinktionsänderungen der O-H-Bande im IR bei Assoziation.
 - 2.4.) Vermutliche Struktur des Phenol-Keton-Assoziates.
- 3.) Auswertungsverfahren.
 - 3.1.) Ermittlung des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ .
 - 3.2.) Berechnung von Wasserstoffbrückengleichgewichten unter Berücksichtigung der Eigenassoziation.
- 4.) Die Äthinierungsreaktion.
 - 4.1.) Das Lösungsmittel.
 - 4.2.) Versuche zur quantitativen Verfolgung der Äthinierungsreaktion.

- 4.3.) Umsetzung von Li-Phenylacetylid mit Monoketonen.
- 4.4.) Umsetzung von Li-Phenylacetylid mit Diketonen.
- 5.) Diskussion der Ergebnisse.
 - 5.1.) Monoketone.
 - 5.1.1.) Monoketone mit aliphatischen Resten.
 - 5.1.2.) Aliphatische Ringketone.
 - 5.1.3.) Monoketone mit aromatischen Resten.
 - 5.2.) Diketone.
 - 5.2.1.) α - Diketone.
 - 5.2.2.) β - Diketone.
 - 5.2.3.) γ - Diketone.

II EXPERIMENTELLER TEIL

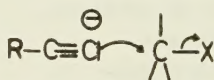
- 1.) Bestimmung der Gleichgewichtskonstante.
 - 1.1.) Darstellung und Reinigung der zu den Umsetzungen und Messungen verwendeten Mono- und Diketone.
 - 1.2.) Messungen am Spektralapparat.
 - 1.3.) Graphische Darstellungen und Tabellen zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten.
 - 1.4.) Fehlerbetrachtung.
- 2.) Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von Li-Phenylacetylid mit Mono- und Diketonen.

A u f g a b e n s t e l l u n g

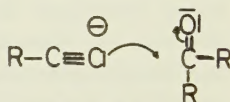
In dieser Arbeit soll versucht werden, einen Überblick über die Faktoren zu erhalten, die bei der Umsetzung von Alkalisalzen des Phenylacetyls mit Ketonen in nicht-wässrigen Lösungsmitteln eine Rolle spielen. Insbesondere soll versucht werden, einen Mechanismus dieser Reaktion wahrscheinlich zu machen und die Frage zu klären, warum sich eine Vielzahl von Diketonen nicht in der erwarteten Weise umsetzt. Zu diesem Zweck ist es notwendig, eine Diskussion der möglichen Mechanismen durchzuführen, die für die Umsetzung von nucleophilen Agenzien mit Ketonen in Frage kommen. Weiterhin sind Kenngrößen der Ketone zu finden, die einen Vergleich im Hinblick auf Ihre Reaktivität zulassen.

1. Umsetzungen von Carbonylverbindungen mit nucleophilen Substanzen

Zur Herstellung einer neuen C-Acetylen-Bindung stehen dem präparativen Chemiker vor allem zwei Methoden zur Verfügung. Zum einen kann ein an einem gesättigten C-Atom gebundenes Halogenatom durch Acetylen substituiert werden, zum anderen kann das Acetylen(derivat) an ungesättigte Systeme, insbesondere an die Carbonylfunktion von Aldehyden und Ketonen addiert werden. In beiden Fällen handelt es sich formal um einen Angriff des nucleophilen Acetylids an der Stelle kleinster Elektronendichte, wobei die Stabilisierung der entstehenden Übergangsprodukte in verschiedener Weise erfolgen kann.



Fall I



Fall II

Im Fall I erfolgt Stabilisierung durch Abspaltung des Halogenids, das von den umgebenden Lösungsmittelmolekülen solvatisiert und schließlich von der Kationkomponente des Acetylids neutralisiert wird. (Die Substitution von Halogen durch Acetylid soll als formales Beispiel der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion verstanden werden. In Wirklichkeit ist wenig wahrscheinlich, daß das Acetylid tatsächlich als freies Carbeniat auftritt und der für eine normale $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion typische Übergangszustand durchlaufen wird.) Im Fall II entfällt die Ablösung eines Substituenten, da während der Anlagerung des nucleophilen Acetylids das π -Elektronenpaar des vorher doppelt gebundenen Sauerstoffs vom Sauerstoff aufgenommen werden kann. Damit ist die Übernahme einer negativen Ladung verbunden, die durch elektrophile Einwirkung (Kationkomponente des Acetylids) kompensiert wird.

Der Unterschied der beiden Reaktionstypen besteht im wesentlichen darin, daß bei der Substitution ein Übergangszustand

durchlaufen werden muß, bei welchem die Bindung des austretenden Substituenten in dem Maße aufgehoben wird, wie sie vom eintretenden Substituenten ausgebildet wird. Im Augenblick des Übergangszustandes sind ein- und austretender Substituent wegen Einhaltung des Oktettprinzips durch noch je ein Elektron gebunden. Dieser Übergangszustand ist bedeutend energiereicher als die Zwischenstufe, die bei der Addition eines nucleophilen Agens an die Carbonylgruppe durchlaufen wird. Aus diesem Grund verlaufen nucleophile Reaktionen an Carbonylgruppen im allgemeinen leichter, als Substitutionen am gesättigten C-Atom.

Aus dem bisher Gesagtem läßt sich folgern, daß die Leichtigkeit, mit der eine Reaktion an der Carbonylgruppe erfolgt, abhängen wird von :

- 1.) Der Nucleophilität des angreifenden Agens
- 2.) Der Polarität der Carbonylgruppe
- 3.) Umgebungseinflüssen, welche die unter 1.) und 2.) aufgeführten Eigenschaften verändern.

Da die an der Carbonylgruppe angreifenden nucleophilen Agenzien zwangsläufig über ein freies Elektronenpaar verfügen müssen, kann man solche Stoffe auch als Basen auffassen und die Additionsreaktionen als Säure- Basen- Gleichgewichte.

1.1.) Nucleophile Komponente

Im Hinblick auf die Vielzahl der möglichen Reaktionen erweist es sich als zweckmäßig, die angreifenden Agenzien zu unterteilen in Basen, Pseudosäuren und Kryptobasen. (1.)

Unter Basen sollen Verbindungen vom Typ der Lewis Basen verstanden werden, zum Beispiel $R-\ddot{Q}-H$, $R-\ddot{S}-H$, $H_2\ddot{N}-\ddot{N}H_2$, $R-\ddot{N}H-\ddot{N}H_2$. Bei den Pseudosäuren handelt es sich um Verbindungen, die erst in Gegenwart eines Protonenacceptors bzw. einer Base in die angreifende, nucleophile Komponente überführt werden. So zum Beispiel Blausäure, Malonester, Acetylen usw.

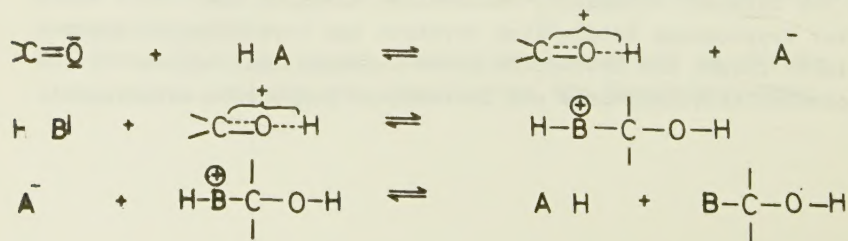
Unter Kryptobasen schließlich versteht man Verbindungen, bei welchen formal das Bruchstück eines Moleküls samt seines Bindungselektronenpaares als nucleophile Komponente auftritt.

Es sind dies vor allem die metallorganischen Verbindungen so zum Beispiel Grignard-Verbindungen, Alkaliacetylide, und Bor- oder Aluminiumhaltige komplexe Metallhydride. Acetylen-derivate lassen sich sowohl als Pseudosäuren als auch als Kryptobasen umsetzen, woraus ersichtlich wird, daß diese Einteilung keine eindeutige Zuordnung zuläßt, sondern mehr formale Bedeutung hat. Aus dem Wort Kryptobasen soll vor allem ersichtlich sein, daß die nucleophile Komponente im Verlauf der Umsetzung nicht als freies Anion auftreten muß.

1.1.1.) Mechanismus der Umsetzung mit Basen.

Die Carbonylreaktionen werden häufig durch Säuren oder Basen katalysiert. Für den Fall der Umsetzung einer normalen Lewis-Base läßt sich die Wirkung der katalytisch wirkenden Säure in der Weise erklären, daß sich entweder die Protonen der Säure an die Sauerstofffunktion unter Bildung der konjugierten Säure der Carbonylverbindung anlagern, (spezifische Säurekatalyse) : $\text{>C=O} \cdots \text{H}^+$ oder es kommt zur Anlagerung eines undissoziierten Säuremoleküls unter Ausbildung eines Wasserstoffbrückenkomplexes : (Allgemeine Säurekatalyse) : $\text{>C=O} \cdots \text{H}-\text{A}$ In beiden Fällen wird die Elektronendichte am Carbonyl-C verringert und dasselbe somit für den Angriff der nucleophilen Komponente besser zugänglich. Die katalytische Wirkung von Säuren ist durch die Tatsache beschränkt, daß auch der nucleophile Reaktionspartner eine Base darstellt und durch H^+ Ionen in seine konjugierte Säure überführt wird. Die Säure wirkt in dieser Sicht reaktionshemmend, da sie die Konzentration der nucleophilen Komponente verringert. Ein optimaler pH wird also der sein, bei welchem ein möglichst hoher Prozentsatz der Carbonylkomponente protonisiert ist, andererseits der freie basische Partner noch in genügend hoher Konzentration vorliegt.

Allgemeiner Mechanismus :

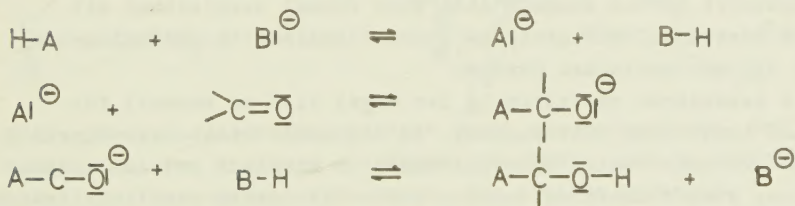


B ist in der Regel ein Heteroelement (N, O, S) und das im Gleichgewicht vorliegende Addukt $B-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$ relativ energiereich, (zum Beispiel Erlenmeyersche Regel,) (2). Besonders bei Addukten mit stichstoffhaltigen Basen erfolgt deshalb Stabilisierung unter Wasserabspaltung (Oxime, Hydrazone usw.)

1.1.2.) Mechanismus der Umsetzung mit Pseudosäuren.

Im Gegensatz zu den häufig unter der katalytischen Wirkung von Säuren verlaufenden Umsetzung von Lewis-Basen mit Carbonylverbindungen, ist die Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Pseudosäuren fast ausschließlich basenkatalysiert. Das katalytisch wirksame Agens greift hier also nicht an der Carbonyl- sondern an der zu addierenden Komponente an. Pseudosäuren sind mit anderen Worten schwache, C-H acide Säuren, aus welchen erst durch Baseneinwirkung die nucleophil angreifende Komponente freigemacht werden muß. Allerdings kann auch bei diesem Reaktionstyp eine zu hohe Katalysatorkonzentration reaktionshemmend wirken. Zwar setzt der Katalysator aus der Pseudosäure die konjugierte Base in Freiheit, andererseits hat er als Base selbst das Bestreben, sich an das elektronenarme C-Atom der Carbonylgruppe anzulagern und diese somit für die eigentliche Reaktion zu blockieren.

Allgemeiner Mechanismus



Daß dem ersten Schritt in der Tat eine entscheidende Bedeutung zukommt, konnte K.F. BONHOEFFER (3) am Beispiel der Aldoladdition zeigen, einer für diesen Reaktionstyp charakteristischen Umsetzung. Für die Bildung der konjugierten Base aus der Pseudosäure ist wesentlich, daß das entstehende freie

Elektronenpaar am Carbeniat-Kohlenstoff mit einem benachbarten, π -Elektronen-System (zum Beispiel C=O, NO₂ oder mehrere Phenylkerne) in Resonanz treten kann.

Obgleich sich die große Vielfalt der Carbonylreaktionen vor allem unter diese beiden Reaktionstypen unterordnen läßt, sind sie für die Problemstellung der Arbeit nicht sehr wesentlich und nur kurz gestreift worden.

1.1.3.) Mechanismen der Umsetzung mit Kryptobasen.

Die für diese Arbeit wichtigsten Mechanismen betreffen die Umsetzungen von Carbonylverbindungen mit Kryptobasen. Obgleich man auch Umsetzungen vom Typ der Cannizzaro- und Meerwein-Ponndorf-Oppenauer-Reaktion in diese Gruppe einordnen kann, sollen vor allem die Mechanismen, die für die Umsetzung von metallorganischen Verbindungen mit Ketonen in Frage kommen, diskutiert werden. Allgemein läßt sich sagen, daß die in den metallorganischen Verbindungen vorliegende Me-C-Bindung in hohem Maße polarisiert und reaktionsfähig ist. Häufig werden deshalb die Reaktionen über die freien Carbanionen formuliert. Es gibt bis jetzt jedoch keinen einzigen Beweis für eine solche Annahme und auch die Tatsache, daß die Rolle des Metalls im Hinblick auf verschiedene Endprodukte wesentlich ist, spricht gegen eine solche Annahme. Die Leichtigkeit, mit der metallorganische Verbindungen mit der C=O-Funktion umgesetzt werden können, läßt sich formal vergleichen mit der Reaktionsfreudigkeit zwischen Alkalimetall und Halogenen in der anorganischen Chemie.

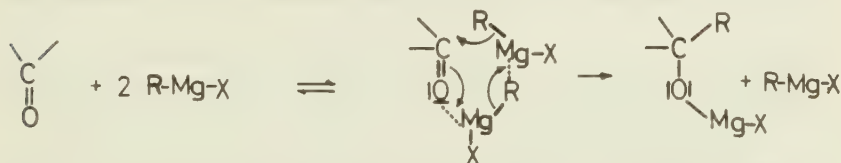
Die Reaktionen verlaufen in der Regel viel zu schnell für eine kinetische Untersuchung. Es ist somit nicht verwunderlich, daß nur sehr wenige Untersuchungen im Hinblick auf den Mechanismus dieser Reaktion bekannt sind. Die bisher veröffentlichten Ergebnisse lassen erkennen, daß der Einfluß des Metalls, das sich als Lewis-Säure an die Carbonylgruppe anlagern kann, eine wesentliche Rolle spielt.

1.1.3.1.) Grignard Verbindungen.

Normalerweise wird das in die Reaktion eintretende Grignard-Reagens als $R-Mg-X$ formuliert. SCHLENK (4) und andere (5) konnten jedoch nachweisen, daß die Annahme nur bedingt richtig ist, und daß die Grignard-Lösung eine komplexe Zusammensetzung hat. Die Untersuchungen lassen die Existenz von $R-Mg-R$, MgX_2 , MgX^+ , R_2MgX^- und polymerer Anteile sehr wahrscheinlich erscheinen. Nach neueren Untersuchungen (6) soll das Grignard-Reagens die Zusammensetzung $R_2Mg \cdot MgX_2$ haben.

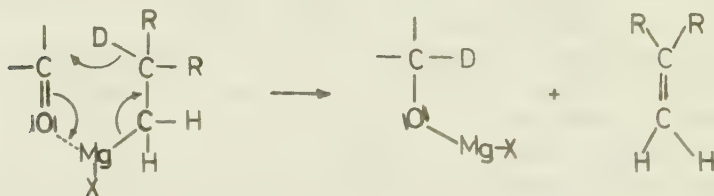
Wesentlicher für die Überlegungen, die zur Aufstellung eines Mechanismus führten, war die schon lang bekannte Tatsache, daß bei der Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Carbonyl-Verbindungen nur dann gute Ausbeuten an Additionsprodukt erhalten werden, wenn man einen großen Überschuß an Grignard-Reagens einsetzt. Nachdem es schließlich GILMAN (7) gelang, aus äquimolaren Lösungen von Keton und Grignard-Reagens kristallisierte "Komplexe" zu erhalten, aus welchen sich beim Zersetzen mit Wasser das Keton wiedergewinnen ließ, schloß man auf folgenden Mechanismus :

Ein Molekül Grignard-Reagens lagert sich als Lewis-Säure an die Carbonylgruppe an und verringert dadurch die Elektronendichte am Carbonyl-Kohlenstoff, der nun dem Angriff eines zweiten Moleküls "Grignard" besonders leicht zugänglich ist :

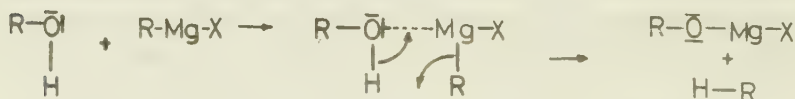


Dieser Mechanismus wurde gestützt durch die Beobachtung, daß bei äquimolaren Ansätzen ein Zusatz von $MgBr_2$, das ja gleichermaßen als Lewis-Säure wirken kann, die gleiche Ausbeute-Steigerung bringt, wie überschüssige Grignard-Verbindung (8). Der beschriebene cyclische Übergangszustand stellt ein Gebilde hoher Symmetrie dar und es ist leicht einzusehen, daß seine Ausbildung durch sterische Behinderung sowohl in der Carbonyl- als auch in der Grignard-Komponente erschwert bzw. verhindert

werden kann. In diesen Fällen kommt es zu Ausweichreaktionen in Form bloßer Reduktion oder Enolisierung der Keto-Verbindung. Ebenfalls für einen Übergangszustand in der beschriebenen Weise spricht dabei, daß die Reduktion (Hydrid-Übertragung) von dem in der β -Stellung des Grignard-Alkylrestes befindlichen Wasserstoff bewirkt wird, was an Hand der Umsetzung von in der β -Stellung deuterierten Isobutylmagnesiumbromid mit Benzophenon nachgewiesen wurde. (9).



Wegen der sterisch ungünstigen Verhältnisse findet nur noch ein Molekül Grignard-Reagens im Übergangszustand Platz. Schließlich soll kurz noch der Mechanismus gestreift werden, der für die Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Verbindungen die "aktiven" Wasserstoff enthalten (Zerewitinoff) vorgeschlagen wird, da er für uns besonderes Interesse hat.

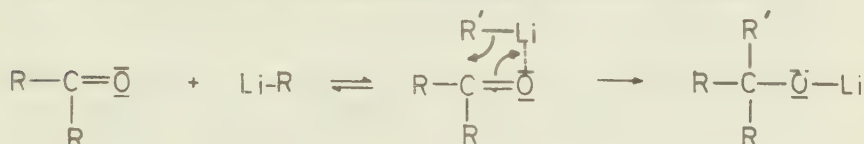


Dieser Vierring-Mechanismus wird durch Ergebnisse an analogen Quecksilberalkylen gestützt (1a). Wir werden später auf diesen Mechanismus zurückkommen.

1.1.3.2.) Li-organische Verbindungen.

Alle Literaturhinweise im Hinblick auf diesen für uns wichtigsten Reaktionstyp beziehen sich auf eine Arbeit von C.G. SWAIN und C. KENT (10). In dieser Arbeit wird versucht, die Kinetik der Umsetzung von Li-Phenyl mit Benzophenon und ähnlichen Kombinationen aufzuklären. Zu diesem Zweck ließ man aus zwei

in Methanol eintauchenden "Düsen" eine Lösung von Li-Phenyl in Äther mit einer Lösung von Benzophenon in Toluol zusammenstromen. Sobald das Gemisch aus der sehr kleinen Reaktionszone mit dem Methanol in Berührung kam, wurde durch Zersetzung des Li-Phenyls die Reaktion unterbrochen. Man fand so eine Halbwertszeit der Reaktion von etwa 0,002 Sekunden (0,1 molar, 25° C). Aus den kinetischen Daten ließ sich ableiten, daß im ersten Reaktionsschritt reversibel ein Komplex aus Keton und Li-Phenyl gebildet wird, (das Li reagiert als Lewis-Säure) der sich dann intramolekular zum Endprodukt umlagert :



Der gleiche Mechanismus war vorher schon für die Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Nitrilen wahrscheinlich gemacht worden. (11, 12).

Da es sich bei der Umsetzung von Alkaliacetyliden mit Ketonen um eine sehr ähnliche Reaktion handelt, die in gleicher Weise sehr rasch verläuft und mit konventionellen kinetischen Methoden nicht untersucht werden kann, haben wir versucht, den gleichen Mechanismus nach einer anderen Methode wahrscheinlich zu machen. Bei den meisten der bisher untersuchten Mechanismen bestand der erste Reaktionsschritt in der Anlagerung einer Lewis-Säure an die Carbonylgruppe. Dadurch wurde die Elektronendichte am Carbonyl-Kohlenstoff herabgesetzt und der Angriff der nucleophilen Komponente ermöglicht. Für die Umsetzung von metallorganischen Verbindungen mit Ketonen ist die Ausbildung eines solchen Komplexes besonders wahrscheinlich. Alle bisher formulierten Mechanismen verlaufen über einen solchen Komplex. Die Tendenz zur Ausbildung eines Komplexes zwischen dem Li des Acetylids und dem Sauerstoff der Carbonylgruppe sollte um so größer sein, je basischer der Sauerstoff ist. Aus diesem Grund wurde versucht, eine Methode zu finden, um die Basizität der Ketone zu messen und die Messungen mit den bei den Umsetzungen erhaltenen

Ergebnissen zu vergleichen. Bei diesen Überlegungen darf jedoch nicht außer Acht gelassen werden, daß für den Angriff des Acetylids eine möglichst geringe Elektronendichte am Carbonyl-Kohlenstoff für den zweiten Reaktionsschritt von ebenso großer Wichtigkeit ist. Nachdem bisher vor allem die nucleophile Komponente im Vordergrund gestanden hat, sollen noch kurz die Faktoren besprochen werden, die eine Beeinflussung der Carbonylgruppe bewirken, ehe wir uns mit der Messung der Basizitäten befassen.

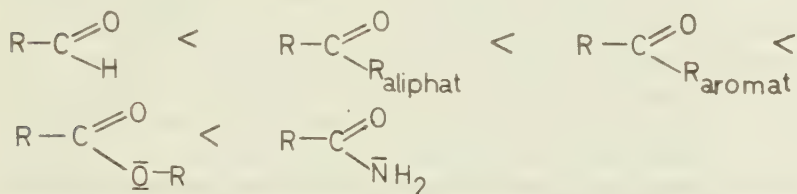
1.2.) Die Reaktivität der Carbonylgruppe beeinflussende Faktoren.

Die Reaktivität der Carbonylgruppe hängt in starkem Maße von den beiden Resten ab, an welche sie gebunden ist. Es sind vor allem drei Effekte, die für eine solche Beeinflussung verantwortlich sind :

- 1.) mesomere Effekte
- 2.) induktive Effekte
- 3.) sterische Effekte

Befindet sich in Konjugation zur Carbonylgruppe ein mesomeres System, das Elektronen zu liefern imstande ist, ist leicht einzusehen, daß damit eine Verringerung der Reaktionsfähigkeit gegenüber einem nucleophilen Angriff verbunden ist. Es ist dabei kein wesentlicher Unterschied, ob es sich dabei um einen + M oder + I -Effekt handelt. Ein Teil der negativen Ladung wird dabei über das leicht polarisierbare π -Elektronen-System der C=O- Gruppe zum elektronegativeren Sauerstoff weitergeleitet, der dabei auf Grund seiner größeren Elektronendichte basischer wird, obgleich der nucleophile Angriff am Carbonyl-C erschwert wird. Diese Tatsache muß berücksichtigt werden, falls Vergleiche zwischen Sauerstoff-Basizität und Reaktivität am Carbonyl-C angestellt werden. Entsprechendes gilt auch für Substituenten, die einen -M bzw. -I -Effekt ausüben. In diesem Fall wird die Elektronendichte sowohl am Sauerstoff, als auch am C verringert. Substituenten, die durch induktive oder mesomere Effekte die Reaktivität der Carbonylgruppe beeinträchtigen, lassen sich nach der relativen Größe

der von ihnen verursachten Reaktivitätsminderung am Carbonyl-C bzw. nach steigender Basizität am Sauerstoff der Carbonylgruppe in eine Reihe einordnen :

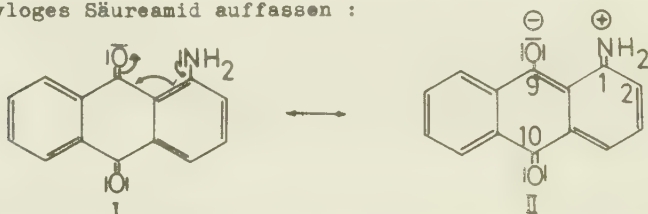


Die Leichtigkeit, mit der ein nucleophiler Angriff am Carbonyl-C erfolgt, nimmt von links nach rechts ab. Beweise dafür liefert eine Arbeit von J.W. BAKER (13) der eine Reihe p-substituierter Benzaldehyde mit HCN umsetzte und dabei eine starke Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Art des Substituenten feststellte :

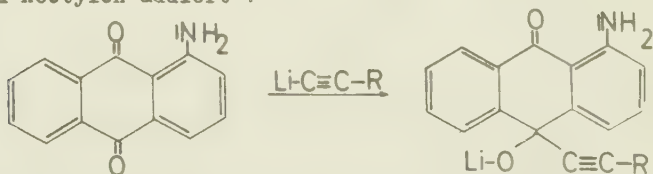


Es wurde festgestellt, daß elektronenliefernde Substituenten (Methyl) das Gleichgewicht nach links, elektronenanziehende Substituenten (NO_2) dasselbe nach rechts verschieben. Hier hängt also die Lage des Gleichgewichtes nur von der Elektronendichte am Carbonyl-C ab. Die Basizität am Carbonyl-Sauerstoff nimmt dagegen in der oben aufgeführten Reihe von links nach rechts zu. Dies wurde quantitativ in einer Arbeit E.F. PRATTS (14) nachgewiesen. Es wurden unter anderem die Basizitäten einer Reihe p-substituierter Acetophenone gemessen. Dabei wurden die Basizitäten in der Weise bestimmt, daß man die Verzögerung einer säurekatalysierten Reaktion durch Zusatz der verschiedenen Ketone quantitativ verfolgte. Je basischer das Keton war, umso mehr Säure wurde "desaktiviert", umso langsamer verlief die Reaktion. Man fand den erwarteten Basizitätsanstieg in der oben aufgeführten Reihe. Ob sich der entscheidende Schritt einer Reaktion am Kohlenstoff oder am

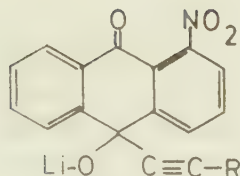
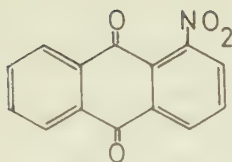
Sauerstoff abspielt, sollte man als Folge der gegenläufigen Beeinflussung von C und O durch Substituenten feststellen können. Daß nämlich mit einer Verringerung der Elektronendichte an der Carbonylgruppe im Hinblick auf einen nucleophilen Angriff nicht unbedingt eine Reaktionserleichterung verbunden sein muß, soll an Hand von eigenen Ergebnissen diskutiert werden, die bei der Umsetzung von Li-Acetyliden mit substituierten Anthrachinonen erhalten wurden. (15, 16.) Bei der Umsetzung von 1-Aminoanthrachinon mit Acetylderivaten wurde festgestellt, daß sich nur eine der beiden Carbonylgruppen äthinieren läßt. 1-Aminoanthrachinon läßt sich als vinyloges Säureamid auffassen :



In der Grenzstruktur II sind nun in idealer Weise die Voraussetzungen gegeben, die Elektronendichte am Carbonyl-C in 9-Stellung trotz "Aufrichtung" konstant zu halten, wodurch ein nucleophiler Angriff des Acetylids unter den von uns gewählten Bedingungen nicht mehr möglich ist. An die durch diesen Effekt nicht beeinflusste Carbonylgruppe in 10-Stellung wird Acetylen addiert :

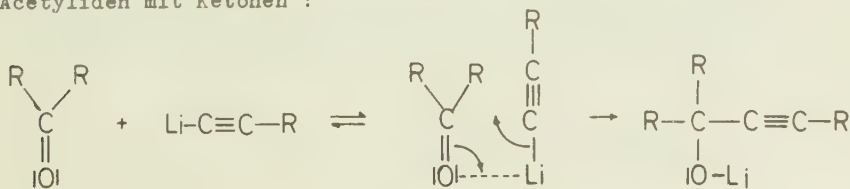


Sehr interessant ist nun, daß durch die Einführung einer Nitrogruppe an Stelle der Aminogruppe der gleiche Effekt auf anderem Wege erreicht wird. Bei der Umsetzung von 1-Nitroanthrachinon mit Acetylderivaten wird ebenfalls nur einmal addiert und zwar wiederum in der 10-Stellung :



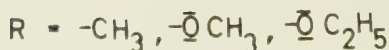
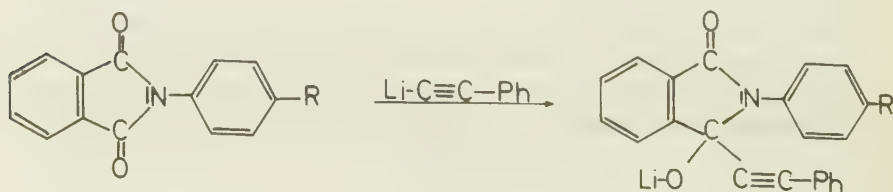
Die Nitrogruppe bewirkt auf Grund ihres starken -M und -I-Effektes, daß die Elektronendichte an der Carbonylgruppe in 9-Stellung vermindert wird. Obgleich also ein nucleophiler Angriff in 9-Stellung erleichtert werden sollte, findet die Addition in 10-Stellung statt. Man könnte nun einwenden, daß dabei auch sterische Effekte eine Rolle spielen, jedoch erhielten wir bei den entsprechenden 2-Amino und 2-Nitro-Anthrachinonen nur eine Addition in 9-Stellung. Hier führen die oben angestellten Überlegungen zu den gleichen Schlußfolgerungen, ohne daß eine Beeinflussung durch sterische Effekte möglich ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei der Umsetzung von substituierten Anthrachinonen mit Li-Acetylid im Falle einer Monoanlagerung nur die nicht mit dem Substituenten in Wechselwirkung tretende Carbonylgruppe abgewandelt wird. Dabei ist es gleichgültig, ob der Substituent die Elektronendichte an der resonanzfähigen Carbonylgruppe erhöht oder erniedrigt. Falls bei der Umsetzung in Analogie zur oben aufgeführten Cyanhydrinbildung freies Acetylid auftritt, sollte in jedem Fall die Stelle kleinster Elektronendichte angegriffen werden. Das ist aber beim 1-Nitroanthrachinon die 9-Stellung. (Entsprechend beim 2-Nitroanthrachinon die 10-Stellung.) Daß die Addition in 10-Stellung (beim 2-Nitroanthrachinon in 9-Stellung) erfolgt, kann nur so erklärt werden, daß ein zweiter Faktor, nämlich die Basizität des Sauerstoffs eine Rolle spielen muß. Dieses Ergebnis spricht für den von uns in Betracht gezogenen Mechanismus für die Umsetzung von Li-Acetytiden mit Ketonen :



Bei Erhöhung der Elektronendichte an der Carbonylgruppe wird der erste Schritt leichter, der zweite schwerer ablaufen. Bei Verringerung der Elektronendichte ist es umgekehrt. Auch G.M. SANTERRE (17) konnte diese gegenläufige Beeinflussung an einem ähnlichen Beispiel nachweisen. Er stellte fest, daß bei der Umsetzung von p-substituierten Benzaldehyden mit n-Butylamin zu den entsprechenden Azo-methinen sowohl starke +M -Effekte, (p-Dimethylamino-) als auch starke -M -Effekte (p-Nitro-) ausübende Substituenten die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem unsubstituierten Benzaldehyd herabsetzen. Als Grund für dieses Verhalten gab der Autor an, daß bei dieser aus zwei Reaktionsschritten bestehenden Reaktion (1. Aminaddition, 2. Wasserabspaltung) +M -Effekte ausübende Substituenten die Addition erschweren, die Wasserabspaltung jedoch auf Grund der leichteren Protonisierbarkeit des Carbonylsauerstoffs erleichtern. Für Substituenten, die -M bzw. -I -Effekte ausüben, ist es umgekehrt. Die Additionsreaktion und Wasserabspaltung unterliegen also einer gegenläufigen Beeinflussung durch die Substituenten. Somit bestimmt einmal der Additionsschritt, zum anderen aber der Wasseraustritt die Reaktionsgeschwindigkeit, welche dann für unsubstituierten Benzaldehyd am größten ist.

Als weitere Bestätigung für die Richtigkeit der angestellten Überlegungen soll das Ergebnis einer Arbeit von W. RIED und W. FASTABEND (18) herangezogen werden. Es wurde festgestellt, daß bei der Umsetzung von N-Phenyl-substituierten Phthalimiden nur dann ein Monoanlagerungsprodukt erhalten werden konnte, wenn in der p-Stellung des Phenylkernes ein elektronenliefernder Substituent eingeführt wurde :



Bei Verwendung der $p\text{-NO}_2$ -substituierten und der unsubstituierten Verbindung findet keine Umsetzung statt. Durch Einführung der elektronenliefernden Substituenten wird die C=O-Bindung gegenüber der unsubstituierten Verbindung geschwächt, der Sauerstoff mit anderen Worten basischer. Die Carbonyl-Schwingungsbande im IR-Spektrum wird entsprechend beim Übergang von der $p\text{-NO}_2$ zur $p\text{-O-CH}_3$ -Verbindung zum langwelligen hin verschoben.

Nachdem durch diese experimentellen Befunde der oben angeführte Mechanismus wahrscheinlich gemacht wurde, soll untersucht werden, ob zwischen der Basizität einfacher Mono- und Diketone einerseits und der bei der Umsetzung dieser Ketone mit Li-Phenylacetylid erhaltenen Ausbeute andererseits Beziehungen bestehen.

2.) Methoden zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse an der Carbonylgruppe.

Durch Messung bestimmter physikalischer Eigenschaften ist es möglich, mehr oder weniger quantitative Aussagen über die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse verschieden substituerter Carbonylgruppen in die Hand zu bekommen. Dabei ist zu unterscheiden zwischen Kenngrößen, die von der gesamten Carbonylgruppe abhängen und Kenngrößen, die von den elektronischen Verhältnissen an einem der beiden Atome der Carbonylgruppe abhängen.

2.1.) Kenngrößen zur Charakterisierung der Carbonylfunktion.

Ein Maß für die Polarität der Carbonylgruppe ist das Dipolmoment. Zwar geht in das Dipolmoment auch ein Anteil ein, der von den beiden Resten herrührt. Es handelt sich jedoch bei den von uns zu Vergleichszwecken herangezogenen Dipolmomenten nur um Ketone mit aliphatischen Resten, sodaß man den Hauptanteil des Momentes der Carbonylgruppe zuordnen darf. Bei den Diketonen erübrigt sich das Aufführen von Dipolmomenten, da ja das Moment im wesentlichen die Summe der

beiden Carbonylmomente darstellt und keine Schlüsse auf die Anteile der einzelnen C=O- Gruppen zuläßt. Zur Abschätzung sterischer Effekte sind einige aus der Literatur (19, 20, 21) entnommene Dipolmomente für Monoketone in der Tabelle 2 angeführt.

Eine Maß für die Bindungskräfte zwischen dem C und O einer Carbonylgruppe ist ihre Bandenlage im IR-Schwingungsspektrum. Obgleich diese "Kraftkonstante" auch noch von der Masse des Molekülrestes beeinflusst wird, zeigt doch ihre verhältnismäßig hohe Frequenzkonstanz, daß dieser Faktor gegenüber den Bindungskräften vernachlässigbar ist. Einer Abnahme des Doppelbindungscharakters, mit anderen Worten einer "Aufrichtung" entspricht dabei einer Rotverschiebung, während umgekehrt eine Verringerung der Elektronendichte zwischen C und O eine Blauverschiebung erwarten läßt. Von allen umgesetzten Ketonen wurden die Maxima der C=O-Frequenzen im Bereich von $5-6,5\mu$ bestimmt. Die festen oder flüssigen Substanzen wurden als KBr-Presslinge vermessen. Obgleich wahrscheinlich in der Literatur genauere Werte vorliegen, sollte eine Relativität der Meßergebnisse erreicht werden, die für einen Vergleich wichtiger ist, als erhöhte, aber unter verschiedenen Bedingungen erhaltene Genauigkeit. Die Werte sind in Tabelle 2 und 3 aufgeführt und sollen später zu Vergleichszwecken herangezogen werden.

Falls man nun die Verhältnisse an den einzelnen Atomen der Carbonylgruppe untersuchen will, ist festzustellen, daß bis jetzt keine Zahlenwerte für die Größe der Elektronendichte am Carbonylkohlenstoff gemessen worden sind. Im Gegensatz dazu sind in der Literatur verschiedene Methoden beschrieben, die Elektronendichte am Sauerstoff, mit anderen Worten seine Basizität zu messen. (22-24).

2.2.) Wasserstoffbrückensysteme.

In den meisten Fällen macht man sich einen Säure-Base-Effekt zu Nutze, der seine Ursache in zwischenmolekularen Kräften hat. Es handelt sich dabei um die Erscheinung, daß ein Wasser-

stoffatom, das bereits an ein stark elektronegatives Atom gebunden ist mit einem zweiten gleich oder ähnlich elektroaffinen Atom eine zweite Bindung komplexer Art eingehen kann. Eine solche Beziehung bezeichnet man als Wasserstoffbrückenbindung. Die Energie einer solchen Bindung beträgt 2-8 Kcal/Mol und in Analogie zum Säure-Base-System bezeichnet man die beiden Partner als Protonendonator und Protonenacceptor. Zu den Protonenacceptoren gehören auch Substanzen, die Atome mit freien Elektronenpaaren im Molekül enthalten, so zum Beispiel Amine, Äther und Ketone. Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen gleichartigen Molekülen bezeichnet man als Eigenassoziation, wobei man wiederum zwischen inter- und intra- molekularen Wasserstoffbrücken zu unterscheiden hat.

Komplizierter werden die Verhältnisse, wenn man zu Mehrkomponentensystemen übergeht. Wir haben dann zu unterscheiden zwischen der Eigenassoziation, und falls ein Acceptor zugesetzt wird, der Fremdassoziation. Auf eine dritte noch zu berücksichtigende Konkurrenzreaktion soll später eingegangen werden. Solche Mehrkomponentensysteme wurden von einer Reihe von Autoren untersucht (22-25). Mit einem solchen System haben wir es auch in unserem Fall zu tun. Eine Donatorsubstanz wurde in einem inerten Lösungsmittel mit dem als Acceptor fungierenden Keton versetzt und versucht, die Fremdassoziation, die ein Maß für die unterschiedliche Basizität der Ketone ist, in irgendeiner Weise meßbar zu machen. Bevor wir jedoch zur Diskussion der Meßmethode übergehen, muß noch einiges über die Einflüsse gesagt werden, von welchen die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke abhängt. Die Bildung eines Wasserstoffbrückenkomplexes erfolgt im Rahmen eines thermodynamischen Gleichgewichtes und es ist leicht einzusehen, daß die Bildungstendenz im wesentlichen von der Aciditätsdifferenz zwischen Donator und Acceptor abhängen wird. Wie jede Gleichgewichtskonstante ist natürlich auch das K des Wasserstoffbrückengleichgewichtes in starkem Maße temperaturabhängig. Eine Erhöhung der Temperatur wird der Ordnungstendenz bei der Assoziatbildung entgegenwirken. Alle Messungen müssen deshalb bei einer Temperatur ausgeführt werden, um vergleichbare Werte zu erhalten. Weiterhin wird die Bildungstendenz auch von sterischen Faktoren abhängen, da eine Verbauung

der funktionellen Gruppen mit raumfüllenden Substituenten eine Ausbildung des Assoziats erschwert. Sehr wesentlich ist nun, daß der sterische Faktor nur durch Vergleich mit anderen Kenngrößen der Ketone abgeschätzt werden kann, denn die von uns ermittelte Gleichgewichtskonstante entspricht der Summe aus Basizitäts- und sterischen Anteilen.

Daß diese beiden Effekte als Summe erscheinen, stört jedoch insofern nicht, da ja auch bei der Umsetzung von Li-Phenylacetylid mit Ketonen hauptsächlich drei Parameter zu berücksichtigen sind. Nämlich Elektronendichte am O, Elektronendichte am C und der sterische Faktor. Da wir bei unseren Untersuchungen immer Phenylacetylen mit verschiedenen Ketonen umsetzten, haben wir dieses Prinzip der Variation nur einer Variablen auch bei der Messung der Basizitäten beibehalten. Bei der Suche nach einer Donatorsubstanz entschieden wir uns für Phenol, weil es im Hinblick auf seine Struktur dem Phenylacetylen am nächsten kommt und sich für diese Messungen besonders gut eignet.

2.3.) Methoden zur Bestimmung von Wasserstoffbrückengleichgewichten.

Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenassoziaten erfahren eine Reihe physikalischer Eigenschaften der reinen Komponenten eine Veränderung. Damit ist die Möglichkeit gegeben, meßbare Resultate zu erhalten. Es muß nur die Voraussetzung erfüllt werden, daß der gemessene Effekt der Zahl der gebildeten H-Brücken proportional ist. Wasserstoffbrückengleichgewichte lassen sich in verschiedener Weise bestimmen. Neben Methoden, die das Abweichen der wasserstoffbrückenbildenden Substanz vom idealen Gasverhalten zur Grundlage haben, eignen sich vor allem spektroskopische Methoden zur Bestimmung von wasserstoffbrückengleichgewichten. Insbesondere lassen sich dazu die Schwingungsspektren im nahen und mittleren IR und die Elektronenanregungsspektren im U-V-Gebiet verwenden. Neuerdings sind auch Kernresonanz-Untersuchungen zur Klärung von Problemen der Wasserstoff-Brückenbindung mit Erfolg ausgeführt worden. (26).

2.3.1.) Veränderung der U-V-Spektren durch H-Brückenbildung.

Durch Einwirkung einer elektromagnetischen Strahlung entsprechenden Energieinhaltes können Elektronen sowohl im Donator, als auch im Acceptor angeregt werden. Hierbei ist in den entsprechenden Absorptionsspektren die langwelligste Bande jeweils dem Übergang vom Grundzustand zum ersten angeregten Zustand zuzuordnen. Falls eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen Donator und Acceptor ausgebildet wird, werden spektrale Lage, die Form und die Intensität der Absorptionsbanden der beteiligten Moleküle beeinflusst. Wird die Energie des Grundzustandes des Donators im Assoziat stärker erniedrigt als die Energie des Anregungszustandes, resultiert daraus eine Blauverschiebung. Wird dagegen durch Bildung des Assoziates der angeregte Zustand mehr erniedrigt als der Grundzustand, wird die Absorptionsbande nach längeren Wellen verschoben (Rotverschiebung), (27.) Es ist leicht einzusehen, daß sowohl die spezifischen Banden des Donators, als auch die des Acceptors durch Ausbildung einer Wasserstoffbrücke eine Verschiebung erfahren. Bei dem von uns als Donator verwendeten Phenol haben wir es dabei wegen der Nachbarschaft des aromatischen π -Elektronensystems mit wenig eindeutigen Effekten zu tun, sodaß sich die Phenol-Bande nicht zur Messung eignete. Bei den von uns als Acceptoren verwendeten Ketonen treten zwei spezifische UV-Banden auf. Einmal handelt es sich dabei um die Anregung der π -Elektronen der C=O-Gruppe, die man als $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung bezeichnet. Die zweite Bande entspricht der Anregung der freien, nichtbindenden Elektronenpaare am Carbonylsauerstoff und man bezeichnet sie als $n \rightarrow \pi^*$ -Bande. In diesem Fall handelt es sich um einen sogenannten verbotenen Übergang, der relativ selten erfolgt. Die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge zeigen langwelligere Banden als die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge, da ganz allgemein der Grundzustand der nichtbindenden Elektronen höher liegt als derjenige der π -Elektronen. Die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande wird nach Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung deutlich nach kürzeren Wellenlängen verschoben, (Blauverschiebung) d.h. der Grundzustand wird durch

Ausbildung einer Wasserstoffbrücke bevorzugt gerichtet. Dagegen erfährt die kurzwelligere $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande durch Wasserstoffbrückenausbildung eine schwache Rotverschiebung, womit angedeutet wird, daß hier in erster Linie die Energie des angeregten Zustandes durch Wasserstoffbrückenbildung erniedrigt wird. Diese Effekte werden in der Weise interpretiert, (28), daß die Wasserstoffbrückenbildung in erster Linie an den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs der C=O-Gruppe erfolgt. Messungen der besonders interessierenden $n \rightarrow \pi^*$ -Bandenverschiebung waren leider deshalb nicht möglich, weil in dem von uns gewählten (durch Gleichgewichtsmessungen im IR festgelegten) Konzentrationsbereich die Eigenabsorption des Phenols zu hoch war. Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge wiederum liegen z.T. im experimentell schwer zugänglichen Bereich unterhalb $200\text{ m}\mu$.

2.3.2.) Veränderung der IR-Spektren durch H-Brückenbildung.

Im IR-Bereich erfolgt bekanntlich die Anregung der Schwingungsfreiheitsgrade. Den Anregungen der funktionellen Gruppen entsprechen dabei charakteristische Absorptionsfrequenzen. Der Anregung der O-H-Schwingung des Donators ordnet man eine Bande im Bereich von $3\text{ }\mu$ zu, derjenigen der C=O-Schwingungen im Acceptor eine solche bei ca $6\text{ }\mu$. Falls eine Wechselwirkung zwischen Donator und Acceptor eintritt, werden ähnlich wie im UV Veränderungen der charakteristischen Banden sowohl des reinen Donators, als auch des reinen Acceptors festzustellen sein. Diese Veränderungen werden analog zu den UV-Spektren wasserstoffbrückenbildender Substanzen in einer Frequenzverschiebung der Absorptionsmaxima sowohl der Donator- als auch der Acceptor-Bande ihren Ausdruck finden. Da mit der Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$ sowohl im Donator als auch im Acceptor die für die jeweiligen Banden verantwortlichen Bindungen geschwächt werden, erfahren beide Banden eine Rotverschiebung. Es versteht sich von selbst, daß bei dem Studium von Assoziationsgleichgewichten Lösungsmittel gewählt werden müssen, die selbst möglichst keine

Assoziationserscheinungen mit den zu untersuchenden Komponenten erwarten lassen. Besonders geeignet dafür sind CCl_4 und Cyclohexan.

WIDOM und andere (25) konnten nachweisen, daß bei Wahl entsprechender Konzentrationsverhältnisse von Keton zu Phenol in CCl_4 im Bereich der $-\text{O}-\text{H}$ -Valenzschwingungsbande bei $2,7\mu$ zwei Banden beobachtet werden können. Bei der kürzerwelligen Bande handelt es sich dabei um die Anregung des freien, unassoziierten Phenols, während die längerwellige dem System $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$ zugeordnet wird. Diese zweite Assoziationsbande besitzt normalerweise eine breite und wenig symmetrische Form. Solche "verschmierte" Banden sind auch bei Verbindungen gefunden worden, bei welchen sich ein Keto-enol-Gleichgewicht einstellt. Bereits im Jahre 1937 stellten MARTIN, BADGER und andere (29, 30) fest, daß die Größe der Verschiebung ein Maß für die Festigkeit der Wasserstoffbrücke ist. Die gleiche Beobachtung wurde auch bei der Untersuchung von Frequenzverschiebungen der $\text{C}=\text{O}$ -Absorption durch Wasserstoffbrückenbildung im Bereich von 6μ gemacht. (31).

Nach neueren Untersuchungen scheint jedoch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Änderung der Bindungsenthalpie und der Frequenzverschiebung zu bestehen. (32). Wir wählten deshalb zur Bestimmung von O- Basizitäten in Carbonylverbindungen eine andere Methode, die im Hinblick auf unser Problem bessere Ergebnisse zu liefern versprach.

2.3.2.1.) Extinktionsänderungen der O-H-Bande im IR bei Assoziation.

Eine Absorptionsbande macht bekanntlich nicht nur eine Aussage über die Wellenlänge bei der eine Absorption erfolgt, sondern auch über deren Intensität. Da es sich bei der freien O-H-Bande des Phenols um eine scharfe Absorptionsbande handelt, kann man ihre Intensitätsänderungen in Abhängigkeit von der Konzentration zur quantitativen Beschreibung von Assoziationsgleichgewichten heranziehen. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß assoziiertes $-\text{OH} \cdots \text{O}$ bei der betreffenden Wellen-

länge nicht mehr absorbiert.

WULF, HENDRIKS, HILBERT und LIDDEL (33, 34) stellten nun fest, daß vor allem im Bereich der ersten (und zweiten) Oberschwingung der -OH- (und NH)- Valenzschwingung bei Vorliegen starker Wasserstoffbrücken diese Voraussetzung erfüllt ist. Das Spektrum zeigt an dieser Stelle bei Vorliegen

von wasserstoffbrückengebundenem -OH- nur eine schwache und diffuse Absorption. Diese Beobachtung wird sowohl bei Vorliegen intramolekularer Wasserstoffbrücken (zum Beispiel o-Nitrophenol, o-Hydroxyacetophenon, Salizylaldehyd) als auch bei intermolekularer Assoziation gemacht. (Zum Beispiel Phenol-Äther, Phenol-tert.-Amin, Phenol-Keton). Somit ist eine Möglichkeit gegeben, durch Extinktionsmessungen der O-H-Oberschwingung bei $1,4\mu$ Assoziationsgleichgewichte zu bestimmen.

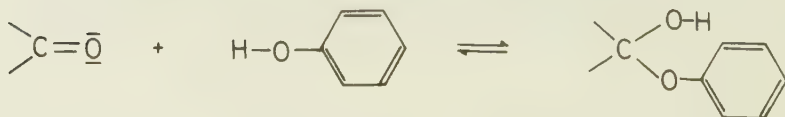
Bevor die Ausführung der Messungen beschrieben wird, soll versucht werden die Frage zu klären, ob es sich bei den gebildeten Assoziaten tatsächlich um Wasserstoffbrücken-Komplexe handelt.

2.5.) Vermutliche Struktur des Phenol-Keton-Assoziates.

Nach dem bisher Ausgeführten sollte die Messung von Assoziationsgleichgewichtskonstanten gestatten, Vergleiche zwischen der O-Basizität verschiedener Ketone durchzuführen. Diese Folgerung sollte zulässig sein für den Fall, daß die Assoziatbildung wirklich durch Wasserstoffbrückenbindungen zustandekommt :

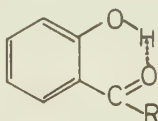


Man kann sich jedoch die Assoziatbildung auch als Folge einer chemischen Reaktion vorstellen :



In diesem Fall wäre die Gleichgewichtskonstante lediglich ein Maß für die Reaktionsfähigkeit der Ketone gegenüber Phenol und würde keine Schlüsse auf die Basizität des Carbonyl-Sauerstoffs zulassen. Es gibt bis jetzt keinen experimentellen Befund, der für, jedoch viele, die gegen eine solche Halbketalbildung sprechen. Diese sollen kurz aufgeführt werden. Aus der präparativen Chemie ist bekannt, daß sich Ketone bedeutend langsamer zu Ketalen umsetzen lassen als die entsprechenden Aldehyde, wobei bei letzteren gewöhnlich die Anwesenheit einer katalytisch wirkenden, starken Säure (zum Beispiel HCl) notwendig ist. Selbst bei der Umsetzung von Ketonen mit dem im Hinblick auf Phenol bedeutend nucleophileren Äthandithiol zu den entsprechenden cyclischen Thioketalen ist die Anwesenheit einer starken Lewis Säure (BF_3) notwendig. Die Bildung von Halbketalen (oder gar die Bildung von daraus durch weitere Reaktion mit Phenol unter Wasserabspaltung entstehenden Ketalen) ist also wenig wahrscheinlich.

ASHDOWN und KLETZ (35) untersuchten die IR-Spektren von Aldehyd- Alkohol- Mischungen. Sie stellten dabei fest, daß die Spektren der Mischungen gegenüber denjenigen der reinen Komponenten neue Banden aufwiesen, deren Auftreten für die teilweise Bildung von Halbacetalen spricht. Im Gegensatz dazu fanden sie bei Mischungen von Ketonen mit Alkoholen fast keine Veränderung der Mischungsspektren gegenüber solchen der reinen Komponenten. Auch der Vergleich von Spektren intra- bzw. inter-molekulare wasserstoffbrücken-bildende Substanzen spricht gegen eine Ketal-Bildung. LÜTTKE, MECKE, HUNSBERGER und MARTIN (36-38) untersuchten die durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbildung verursachte Frequenzverschiebung der -O-H und C=O- Bande in o- substituierten Phenolen :



Sie wiesen die Existenz von intramolekularen Brücken auf Grund des Umstandes nach, daß dieselben unabhängig von der

Konzentration bestehen bleiben. Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen brechen jedoch bei Verdünnung in nicht-polaren Lösungsmitteln teilweise auf. Auf Grund sterischer Verhältnisse ist bei o-substituierten Phenolen der beschriebenen Art Halbketalbildung nicht möglich. Beim Vergleich dieser Spektren mit solchen von Phenol-Acetophenon-Lösungen (in CCl_4) wie sie von WIDOM (25) untersucht wurden, stellt man große Ähnlichkeit fest. Ein Unterschied besteht nur insofern, als die Frequenzverschiebungen sowohl der C=O , als auch der -OH -Bande bei den intramolekulare wasserstoffbrückenbildenden o-substituierten Phenolen größer ist. Die günstige Lage der beiden über eine Wasserstoffbrücke in Wechselwirkung tretenden Substituenten gibt dafür eine einleuchtende Erklärung. Wir dürfen also annehmen, daß es sich bei den Phenol- Keton- Assoziaten um Wasserstoff- Brücken- Komplexe handelt.

3.) Auswertungsverfahren.

Nach dem im experimentellen Teil, Seite 53 beschriebenen Verfahren wurden die Extinktionen von reinen Phenol-Lösungen und Phenol- Keton- Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Für die Extinktion reiner Phenol-Lösungen gilt dann nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz :

$$E = \ln \frac{I_0}{I} \cdot \epsilon \cdot c \cdot d$$

Dabei bedeuten c die Konzentration an Phenol, d die Schichtdicke und ϵ der sogenannte molare Extinktionskoeffizient. I_0 ist die Strahlungsintensität vor dem Durchgang durch die Küvette, I die nach Durchgang verbleibende Reststrahlung. Da wir es beim Phenol mit einer teilweise eigenassoziierten Substanz zu tun haben, muß das Lambert-Beer'sche Gesetz noch durch den Faktor :

$$\alpha = \frac{E_{\text{real}}}{E_{\text{ideal}}}$$

ein Maß für den Dissoziationsgrad, korrigiert werden.

3.1.) Ermittlung des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ .

Zur Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten läßt man die Konzentration gegen 0 gehen, wobei α im Grenzfall den Wert 1 annimmt. Wenn man die verschiedenen $E/dc = \alpha \cdot \epsilon$ gegen c in ein Koordinatensystem aufträgt, erhält man den molaren Extinktionskoeffizienten als Schnittpunkt der erhaltenen Geraden mit der Ordinatenachse. (Abb.1) ϵ multipliziert mit c und d ergibt dann bei jeder Konzentration den "idealen" Extinktionswert. Man erhält eine Gerade, falls man $\epsilon \cdot c \cdot d$ gegen c aufträgt. Die "Real-Kurve" erhält man, indem die von verschiedenen konzentrierten Phenol-Lösungen gemessenen Extinktionen gegen die Konzentration in das Koordinatensystem aufgetragen werden. Die Abweichung der realen von der idealen Kurve ist ein direktes Maß für den Anteil eigenassoziierten Phenols.

Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß der eigenassoziierte Anteil unterhalb einer Konzentration von 0,01 Mol/l vernachlässigt werden kann. Die Abweichung der Extinktion von der Ideal-Kurve darf man also nur dann als Maß für Fremdassoziation werten, falls keine zusätzlichen "Extinktionsverluste" durch Eigenassoziation des Phenols verursacht werden. Mit anderen Worten darf die Konzentration an freiem Phenol maximal 0,01 Mol/l betragen. Bei höheren Konzentrationen ergibt sich die Abweichung als Summe von Fremd- und Eigenassoziation. Die durch das Arbeiten bei geringen Konzentrationen bedingten großen Schichtdicken und der Wunsch, daß Gleichgewicht über größere Konzentrationsbereiche zu ermitteln, ließen die Verwendung eines Verfahrens mit Berücksichtigung der Eigenassoziation günstig erscheinen.

3.2.) Berechnung von Wasserstoffbrückengleichgewichten unter Berücksichtigung der Eigenassoziation.

Es sind in der Literatur verschiedene Verfahren zur Eliminierung des durch Eigenassoziation bedingten Extinktionsverlustes beschrieben. COBURN (39) hat zum Beispiel bei der Untersuchung von Alkohol- Ester- Systemen in Lösung die mit relativ großem

mathematischen Aufwand verbundene Methode des kleinsten Fehlers angewandt. Das eleganteste und einfachste Verfahren, welches zugleich im Hinblick auf die Genauigkeit den anderen Verfahren nicht unterlegen ist, haben FUSON, PINEAU und JOSIEU (40) vorgeschlagen. Es handelt sich dabei um ein graphisches Verfahren, bei welchem man durch Aufstellung einer Eichkurve reiner Phenol-Lösungen die Eigenassoziation von vorneherein eliminiert. Jedem Punkt dieser Eichkurve (Real-Kurve Abb. 2) entspricht die für eine bestimmte Phenol-Konzentration zu erwartende Extinktion. Nach Zugabe einer geeigneten Acceptorsubstanz führt die teilweise Fremdassoziation zu einem weiteren Extinktionsverlust. Zu dieser dann gemessenen Extinktion läßt sich auf der "Real"-Kurve sofort die zugehörige Konzentration an nicht assoziiertem Phenol ablesen. Durch Subtraktion dieser Größe von den eingesetzten Mengen Phenol und Keton lassen sich die Konzentrationen an Restphenol, Restketon und Fremdassoziat errechnen. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt dann :

$$K = \frac{[\text{Fremdassoziat}]}{[\text{Phenol Rest}] [\text{Keton Rest}]}$$

Bei den Messungen wurde die Konzentration des Ketons immer groß gegenüber derjenigen des Phenols gewählt. Auf diese Weise wird durch ein großes Keton- "Angebot" ein weiteres Assoziieren bereits vorliegenden Fremdassoziates zurückgedrängt. Die Phenol-Konzentration wurde bei allen Meßreihen konstant gehalten und nur die Keton-Konzentration variiert. Das geringfügige Ansteigen der Konstantenwerte beim Übergang zu geringeren Keton-Konzentrationen ist sehr wahrscheinlich durch eine solche zusätzliche Phenolassoziation am Fremdassoziat bedingt. Durch die zusätzliche Assoziation wird die Phenol-Konzentration im Gleichgewicht verringert. Der damit verbundene Extinktionsverlust läßt die Gleichgewichtskonstante größer scheinen. Die graphischen Darstellungen und Meßwerte sind aus Gründen der Übersichtlichkeit im experimentellen Teil,

Seite 55-59 aufgeführt.

Da die ermittelten Gleichgewichtskonstanten, (desgleichen die anderen Keton-Kenngrößen zu einem Vergleich mit den bei der Umsetzung von Li-Phenylacetylid mit Ketonen erhaltenen Ausbeuten herangezogen werden sollen, werden sie erst im Anschluß an die Besprechung dieser Umsetzung in Tabelle 2 und 3 auf Seite 38 und 43 aufgeführt.

4.) Die Äthinierungsreaktion.

Zur Anlagerung von Acetylen und seinen Derivaten an Carbonylverbindungen stehen dem präparativen Chemiker eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung. Eine Zusammenstellung dieser Methoden erübrigt sich, da dieser Arbeit nur eine Standard-Methode zugrunde liegt. Im Vordergrund des Interesses steht dabei nicht die Synthese noch nicht bekannter Äthinole, sondern die Klärung der Frage, von welchen Faktoren diese Umsetzung abhängt.

4.1.) Das Lösungsmittel.

Das für die Umsetzung von Li-Phenylacetylid mit Ketonen zu verwendende Lösungsmittel muß folgende Voraussetzungen erfüllen :

- 1.) Es muß inert gegenüber dem Li-Phenylacetylid sein.
- 2.) Es muß ein gutes Lösungsvermögen für Li-Phenylacetylid aufweisen.

Am vorteilhaftesten erwies sich die Verwendung von absolutem Dioxan, obgleich auch Versuche mit Äther, Tetrahydrofuran und Pyridin gute Ergebnisse lieferten. Äther und Tetrahydrofuran scheiden jedoch wegen ihres geringeren Lösungsvermögens für Li-Phenylacetylid aus, sodaß längere Reaktionszeiten notwendig werden. Umsetzungen in Pyridin dagegen führen zu geringeren Ausbeuten.

In einer Nebenversuchsreihe wurde jedoch festgestellt, daß bei der Umsetzung der sehr schlecht löslichen Alkalisalze des unsubstituierten Acetylens Pyridin die besten Ergebnisse

liefert. Alkaliacetylde sind bis jetzt nur in flüssigem Ammoniak zur Umsetzung gebracht worden. Bei Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel bietet sich eine Möglichkeit Ketone hohen Molekulargewichts, die in flüssigem NH_3 nicht löslich sind zu äthinieren.

4.2.) Versuche zur quantitativen Verfolgung der Äthinierungsreaktion.

Für die quantitative oder halbquantitative Verfolgung einer bestimmten Reaktion ist das Vorhandensein reiner Ausgangsmaterialien erste Voraussetzung. Die Reinigung der von uns verwendeten Ketone war zwar zeitlich ziemlich aufwendig, bot jedoch keine grundsätzlichen Schwierigkeiten. Die Reinigung des sehr feuchtigkeitsempfindlichen Li-Phenylacetylids gelang, nachdem bei Versuchen, Li-Phenylacetylid nach Art der Tschitschibabin'schen Reaktion an Pyridin anzulagern, festgestellt worden war, daß sich das Salz aus Pyridin und wenig Toluol umkristallisieren läßt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren des in flüssigen Ammoniaks dargestellten Li-Phenylacetylids unter absoluten Bedingungen wurde ein ziemlich reines Produkt erhalten. Eine kinetische Verfolgung der Reaktion ist wegen des viel zu schnellen Reaktionsablaufes nicht möglich. (Vergleiche Seite 8). Es wurde deshalb versucht, die Gleichgewichtskonstante der Reaktion zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden äquimolare Mengen Keton und Li-Phenylacetylid in absolutem Dioxan zur Umsetzung gebracht und nach Neutralisieren der Lösung mit verdünnter H_2SO_4 das nicht umgesetzte Phenylacetylen durch Zugabe von AgNO_3 -Lösung als freigesetzte HNO_3 titrimetrisch bestimmt : (41)



Leider stellten wir dabei fest, daß diese analytische Methode für unser Problem mit einem zu großen Fehler belastet war. Da es sich bei der Umsetzung von Li-Phenylacetylid mit Ketonen

zu Äthinolen um eine häufig fast quantitativ verlaufende Reaktion handelt, waren die noch nachzuweisenden Mengen Phenylacetylen häufig kleiner als die etwa $\pm 5\%$ betragende Fehlergrenze dieser Methode. Die Standard-Ansätze wurden deshalb unter gleichen Bedingungen aufgearbeitet und die Ausbeuten an Äthinol bestimmt. Bei diesem Verfahren wurde eine bessere Reproduzierbarkeit erreicht.

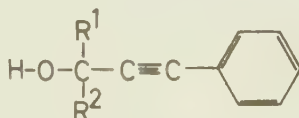
4.3.) Umsetzung von Li-Phenylacetylid mit Monoketonen.

Die Monoketone wurden in der Weise ausgewählt, daß die unterschiedliche Beeinflussung der Carbonylgruppe durch aliphatische, aromatische, verzweigt aliphatische und alicyclische Reste erkennbar wird. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden dabei möglichst einfache Substanzen umgesetzt. Die dabei synthetisierten Carbinole sind zum Teil bereits nach anderen Verfahren hergestellt worden.

Die in der Literatur beschriebenen Anlagerungsprodukte wurden fast ausschließlich durch Umsetzung der entsprechenden Ketone mit Phenylacetylen-Grignard-Lösungen erhalten, wobei die Ausbeuten zumeist bedeutend niedriger lagen, als bei der in dieser Arbeit verwendeten Methode. Das hat seinen Grund vermutlich in dem bereits beschriebenen, anderen Reaktionsmechanismus bei Grignard-Umsetzung. Die Umsetzung der von uns eingesetzten Monoketone mit Li-Phenylacetylid verlief in allen Fällen glatt und fast immer mit Ausbeuten über 80 %. Tabelle I vermittelt einen Überblick über die dargestellten Carbinole.

Tabelle 1 (umseitig)

Umsetzungsprodukte von
Monoketonen mit Li-
Phenylacetylid :



Keton:	Anlagerungs- produkt:		Schmp. in ° C	Ausbeute Lit. in %	
	R ¹	R ²			
Aceton	CH ₃	CH ₃	54-55	89	42
Acetophenon	CH ₃	C ₆ H ₅	75-76	87	43
Benzophenon	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	82	76	43
Isopropyl- methylketon	CH ₃	C ₄ H ₉	44-45	92	44
Diisopropyl- keton	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	44-45	95	-
Cyclopentanon	(C ₄ H ₈)		41-42	75	45
Cyclohexanon	(C ₅ H ₁₀)		54-55	95	46
Cycloheptanon	(C ₆ H ₁₂)		48-49	89	-
Cyclooctanon	(C ₇ H ₁₄)		72-73	81	-

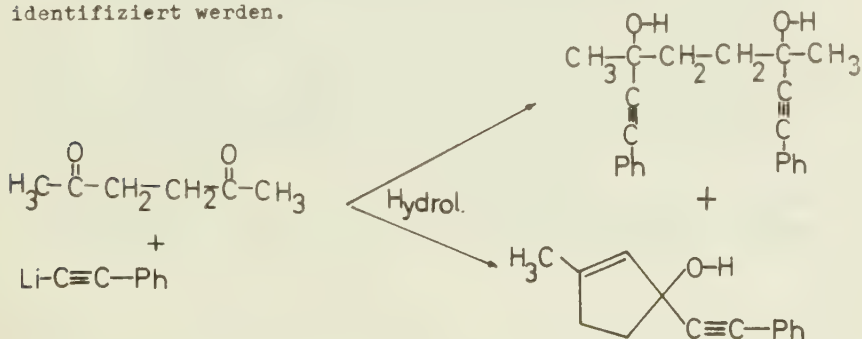
4.4.) Umsetzung von Li-Phenylacetylid mit Diketonen.

Die Umsetzung einer großen Zahl von Diketonen führte nur in zwei Fällen zu den gewünschten Dianlagerungsprodukten. Bei den meisten Diketonen wurden nach der Umsetzung mit Li-Phenylacetylid teilweise die Ausgangsprodukte und daneben als Folge von Nebenreaktionen harzige Kondensationsprodukte erhalten. Auch Versuche, durch Arbeiten bei tiefen Temperaturen Dianlagerungen zu erhalten, führten nicht zum gewünschten Erfolg. Sowohl bei der Umsetzung der Diketone mit Li-Phenylacetylid in flüssigem Ammoniak bei -40° C als auch bei Verwendung der Phenylacetylen-Grignard-Verbindung in Äther bei -40° C konnten keine Additionsprodukte isoliert werden. Von den α -Diketonen wurden folgende Vertreter umgesetzt :

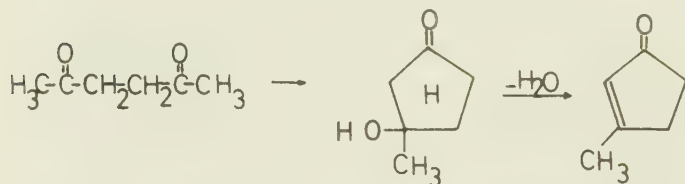
Diacetyl, Acetylbenzoyl und Benzil. Lediglich beim Diacetyl konnte Dianlagerungsprodukte in sehr geringer Ausbeute isoliert werden. Die Umsetzung von Acetylbenzoyl und Benzil nach verschiedenen Methoden lieferte in allen Fällen neben Ausgangsprodukt nicht kristallisierbare Harze. Im Falle des Benzils wurde daneben Benzilsäure isoliert, deren Bildung vermutlich auf die Verunreinigung des Li-Phenylacetylids durch LiOH zurückzuführen ist.

Bei den β -Diketonen war eine erfolgreiche Umsetzung von vorneherein wenig wahrscheinlich, da von diesen Verbindungen bekannt ist, daß sie in starkem Maße enolisiert sind. Wie erwartet, erhielten wir bei der Umsetzung von Acetylaceton, Benzoylaceton und Dibenzoylmethan lediglich die Li-Enolate, die bei der Zersetzung mit verdünnter Säure wieder in die Ausgangsprodukte überführt werden konnten. Beim Acetonylaceton als Vertreter der γ -Diketone führte die Umsetzung zu dem gewünschten Dianlagerungsprodukt. Diese Ergebnisse lassen sich mit Hilfe der für die Diketone gemessenen Basizitäten sehr gut interpretieren. Eine ausführliche Diskussion dieses Problems erfolgt im Kapitel 5.

Bei der Umsetzung von Acetonylaceton mit Li-Phenylacetylid in absolutem Dioxan wurden zwei Produkte isoliert. Dabei wurde die eine Komponente eindeutig als Dianlagerungsprodukt identifiziert, welches bereits von WILSON (47) auf anderem Wege dargestellt wurde. Die zweite, ebenfalls bereits von WILSON gefundene und als "niedriger schmelzende Isomere" beschriebene Komponente konnte durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung, quantitative katalytische Hydrierung und IR-Spektrum als 1. Phenyläthynyl-4. methyl-cyclopenten (4) ol (1) identifiziert werden.



Dieses Ergebnis wird außerdem gestützt durch Untersuchung des IR-Spektrums von Acetonylacetone durch METIZON, FRITEL und BARANGER (48). Diese Autoren fanden im IR-Spektrum von sorgfältigst gereinigtem Acetonylacetone Banden, deren Existenz sie auf die Anwesenheit von Verunreinigungen zurückführten. Diese Banden konnten den Kondensationsprodukten I und II des Acetonylacetons zugeordnet werden, die sich vermutlich bei der Destillation immer wieder bilden.



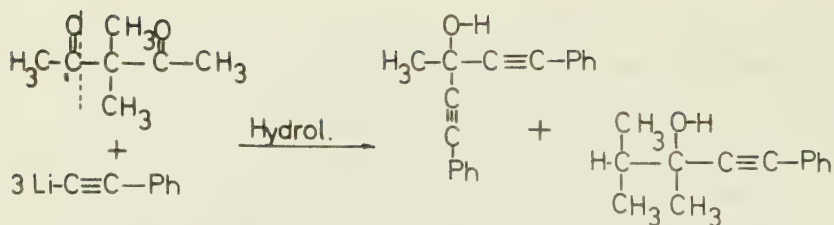
Vermutlich bewirkt das stark basische Li-Phenylacetylid eine zusätzliche Bildung von Methylcyclopentenon. Bei der Umsetzung des schwächer basischen Hexinylmagnesiumbromids mit Acetonylacetone fanden CYMERMAN und ROWE-SMITH (49) nur das entsprechende Dianlagerungsprodukt. Auch DAVIS und HURD (50) fanden bei der Umsetzung von Acetonylacetone mit Li-Acetylid in flüssigem Ammoniak nur normales Dianlagerungsprodukt. Eigene Versuche, neben dem Acetylendianlagerungsprodukt auch das Umsetzungsprodukt des Methylcyclopentenons zu isolieren, führten nicht zum Ziel. DAVIS versuchte außerdem β -Diketone zu äthinieren. Dabei erreichte er erwartungsgemäß bei diesen stark enolisierenden Verbindungen keine Umsetzung. Die Einführung von Allylgruppen zur Zurückdrängung des Enol-Charakters veränderte zwar das Keto-Enol-Verhältnis, eine Addition von $\text{LiC}\equiv\text{CH}$ war jedoch auch in diesen Fällen nicht möglich. Eine Enolisierung der β -Diketone sollte aber dann mit Sicherheit auszuschließen sein, falls die beiden H-Atome der "aktiven" Methylengruppe durch Methyl-Gruppen ersetzt werden. Wir versuchten deshalb Dimethylacetylacetone mit Li-Phenylacetylid umzusetzen. Die Darstellung und vor allem die Reinigung dieser Substanz erwies sich nach den in der Literatur beschriebenen

Verfahren als langwierig und schwierig. Während die Einführung der ersten Methylgruppe nach der Vorschrift von AUWERS und JACOBSEN (51) sehr leicht und mit guten Ausbeuten gelingt, verläuft die Einführung der zweiten Methylgruppe ebenfalls nach einer Vorschrift von AUWERS (52) mit schlechten Ausbeuten. Nach dieser Vorschrift wird Acetonylaceton mit Na-Alkoholat und CH_3J in Methanol umgesetzt. Dabei finden jedoch verschiedene Nebenreaktionen statt :

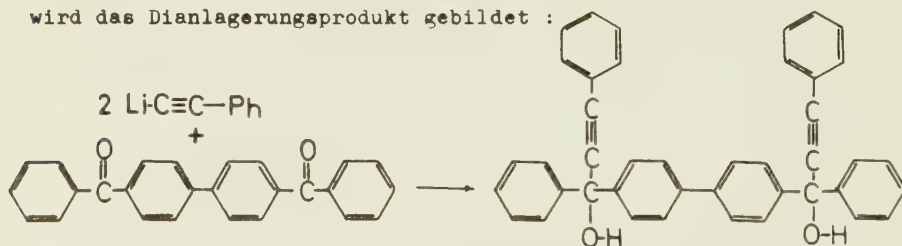
- 1.) Ätherbildung aus Alkoholat und CH_3J .
- 2.) Neben C- auch O- Alkylierung.
- 3.) Säurespaltung des gebildeten Mono- und Dimethylacetylaceton.

Die Reinigung des Dimethylacetylaceton von Monomethylacetylaceton erreicht man dann durch wochenlanges Schütteln der ätherischen Lösung mit Cu - Acetat Lösung. Es wurde deshalb ein neues Verfahren entwickelt, nach welchem sich das Dimethylacetylaceton in sehr guten Ausbeuten darstellen läßt. (Experimenteller Teil, Seite 50.)

Bei der Umsetzung des Dimethylacetylaceton mit Li-Phenylacetylid wurde eine kristalline Substanz isoliert, die nach dem Analysenergebnis, der bei der quantitativen katalytischen Hydrierung aufgenommen Menge Wasserstoff und dem Analysenergebnis des p-Nitrobenzoylderivates nicht die Dianlagerung sein konnte. Vielmehr konnte das Produkt als Methyl-bis-(Phenyl-äthynyl)carbinol identifiziert werden, das bereits von JOZITSCH und KOSCHELM (53) auf anderem Wege erhalten wurde. Da bei dem Aufarbeitungsprozeß ein intensiver, honigähnlicher Geruch wahrgenommen wurde, die reine, kristalline Substanz jedoch völlig geruchlos ist, vermuteten wir die Anwesenheit einer zweiten Komponente. Beim Aufarbeiten der Mutterlaugen konnten wir dann auch eine zweite, intensiv nach Honig riechende Substanz isolieren, die sich mit dem aus Isopropylmethylketon und Li-Phenylacetylid erhaltenen Produkt identisch erwies. Bei der Umsetzung des Dimethylacetylaceton findet eine Art Säurespaltung statt.



Dieses Verhalten des Dimethylacetylacetons überrascht nicht : denn ganz allgemein sind ja die alkylierten β -Diketone der alkalischen Spaltung sehr leicht zugänglich, da sie im Gegensatz zu den unsubstituierten β -Diketonen nicht durch Überführung in die konjugierte Base "geschützt" werden können. (54). Diese Säurespaltung findet auch dann statt, falls nur ein H der aktiven Methylengruppe des Acetonylacetons bzw. entsprechender β -Diketone durch Alkyl ersetzt ist. Bei der Umsetzung von Li-Phenylacetylid mit Acetylaceton bildet sich hauptsächlich das Li-Enolat und Phenylacetylen. Falls die Carbonylgruppen in Diketonen durch sperrige bzw. starre Gruppen voneinander getrennt sind, sodaß sie nicht miteinander in Wechselwirkung treten können, verhalten sie sich wie solche in Monoketonen. Bei der Umsetzung von pp' Dibenzoylbiphenyl wird das Dianlagerungsprodukt gebildet :



Falls statt der Phenylengruppen mehr als zwei Methylengruppen "zwischengeschaltet" werden, finden Nebenreaktionen statt und man erhält harzige Kondensationsprodukte. Durch Arbeiten mit einem Unterschuß an Li-Phenylacetylid und Variation der Umsetzungsbedingungen gelang es lediglich beim Dibenzoylbutan, ein Monoanlagerungsprodukt zu erhalten. Auch nach der Umsetzung dieses Monoanlagerungsproduktes mit Li-Phenylacetylid

konnte kein Dianlagerungsprodukt isoliert werden. Die Umsetzung der zuletzt aufgeführten Diketone interessierte jedoch auch insofern weniger, da sie wegen ihrer Schwerlöslichkeit in CCl_4 der Basizitätsmessung nicht zugänglich waren.

5.) Diskussion der Ergebnisse.

Alle im Verlauf dieser Arbeit besprochenen Meßergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt und es soll nun untersucht werden, ob zwischen den einzelnen "Kenngrößen" Beziehungen bestehen und welche Schlüsse sich daraus ziehen lassen. Wie bereits erwähnt, sind die Dipolmoment und zusätzlich einige der angegebenen Basizitätswerte aus der Literatur entnommen (22), nachdem Ergebnisse von Vergleichsmessungen sehr gut mit den in der Literatur angegebenen Werten übereinstimmten.

5.1.) Monoketone

T a b e l l e 2 (umseitig)

Ausbeuten bei der Umsetzungen von Li-Phenylacetylid mit Ketonen, Gleichgewichtskonstanten und weiter Kenngrößen der Monoketone.

Keton	Ausbeute an Carbinol in % $\pm$ 5 %	- K ₂₀₀ ⁰ [Mol ⁻¹]	Dipol- Moment [D]	λ_{max} C=O [μ]
Aceton	93	11,6 $\pm$ 0,7	2,79	5,83
Diäthylketon	90	10,4 $\pm$ 0,7	2,72	5,83
Isopropyl- methylketon	92	11,3 $\pm$ 0,5	2,75	5,83
Diisopropyl- keton	95	11,0 $\pm$ 0,8	2,74	5,85
Cyclopentanon	75	17,0 $\pm$ 1,1	2,86	5,79
Cyclohexanon	95	20,2 $\pm$ 1,5	3,08	5,84
Cycloheptanon	89	22,8 $\pm$ 1,8	3,04	5,88
Cyclooctanon	81	20,5 $\pm$ 1,1	2,93	5,89
Acetophenon	87	11,8 $\pm$ 2,1	2,91	5,93
Benzophenon	76	9,4 $\pm$ 0,6	2,99	6,02

2.1.1.) Monoketone mit aliphatischen Resten.

Betrachtet man die in Tabelle 2 aufgeführten Ausbeuten, die bei der Umsetzung von aliphatischen Kettenketonen mit Li-Phenylacetylid erhalten wurden, so stellt man fest, daß diesselben unabhängig vom Grad der Verzweigung innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Die höchste Ausbeute an Carbinol liefert sogar das am meisten verzweigte Keton, obgleich natürlich bei der relativ großen Fehlergrenze der Methode solche quantitativen Vergleiche nur mit Vorbehalt gezogen werden dürfen. Dasselbe gilt auch für Vergleiche zwischen

den Basizitätskonstanten, die für die zu vergleichenden Kettenketone ebenfalls innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Das geringfügige Ansteigen der Konstanten vom Diäthylketon (über Diisopropylketon, Methylisopropylketon) zum Aceton läßt sich gut als Folge der Hyperkonjugation deuten. Dabei darf nicht außer Acht gelassen werden, daß auch sterische Verhältnisse die Größe der Konstante mitbestimmen, sodaß man verständlicherweise für Aceton den größten K-Wert erhält. Den gleichen Gang wie bei den Basizitätskonstanten findet man auch bei den Dipolmomenten. Die Carbonylfrequenzen sind bis auf den etwas höheren Wert des Diisopropylketons gleich und lassen somit auch einen schwachen Hyperkonjugationseinfluß erkennen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die aufgeführten Kenngrößen den Einfluß der Hyperkonjugation bei zunehmender Methylierung qualitativ erkennen lassen. Die Basizitätskonstanten zeigen zusätzlich den Einfluß sterischer Faktoren. Die Ausbeuten an Carbinol werden durch diese Effekte praktisch nicht beeinflusst. Bei den zwei zuletzt aufgeführten Meßgrößen bewegen sich die Unterschiede der Werte im Bereich der Fehlergrenzen.

5.1.2.) Aliphatische Ringketone.

Bei den nach der Umsetzung von Cyclanonen mit Li-Phenylacetylid erhaltenen Ausbeuten fällt zunächst die hohe Ausbeute der Sechsring- gegenüber derjenigen der Fünfring-Verbindung auf. Ähnliche Ergebnisse erhielten auch PRELOG und KOBELT (55) bei Untersuchungen über die Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten von ringhomologen Cyclanon- Cyanhydrinen von der Ringgröße. Die Autoren stellten dabei fest, daß die Dissoziationskonstante des Cyclohexanoncyanhydrins am kleinsten ist, dann mit steigender Ringgröße bis C_{10} zunimmt, um schließlich ab C_{15} einen annähernd konstanten Wert anzunehmen. Dieses eigentümliche Verhalten wurde durch Ringspannungs- und Konstellationseffekte erklärt. Insbesondere wird darauf hingewiesen, daß bei den höheren Ringketonen

(C₈ - C₁₂) diejenigen Konstellationen am stabilsten seien, bei welchen die C=O- Gruppe teilweise in das Innere des Ringes gerichtet ist, wobei durch Ausbildung einer Wasserstoffbrücke von der gegenüberliegenden Seite des Ringes zusätzliche Stabilisierung erreicht wird. ("Trans-annulare Wechselwirkung".) An anderer Stelle (1b, 56) wird das unterschiedliche Verhalten der Cyclanone in Abhängigkeit von der Ringgröße in der Weise erklärt, daß dem Übergang der trigonalen Ketofunktion zum tetraedrischen Additionsprodukt je nach Ringgröße verschieden großer, durch zusätzliches Auftreten von "Baeyer"- bzw. "Pitzer"- Spannung bedingter Widerstand entgegengesetzt wird. Die Überlegungen führen zu dem Ergebnis, daß nur beim 6-Ring das Additionsprodukt gegenüber dem Keton energetisch begünstigt ist, womit die von uns gefundene höchste Ausbeute beim Cyclohexanon gut übereinstimmt.

Die K-Werte der Gleichgewichtskonstanten steigen mit steigender Ringgröße bis C₇ schwach an. Besonders auffallend ist die ungefähr doppelt so große Gleichgewichtskonstante der Cyclanone gegenüber derjenigen der Kettenketone, die vermutlich auf die besonders günstigen sterischen Verhältnisse bei der Ausbildung des Wasserstoffbrücken-Komplexes zurückzuführen ist.

Die in der Literatur angegebenen Dipolmomente schwanken ziemlich, und auch die Theorie scheint noch keine einleuchtende Erklärung für die Unterschiede zwischen den einzelnen Ringketonen zu liefern (57). Die im Vergleich zu den aliphatischen Kettenketonen größeren Dipolmomente der Cyclanone kommen wahrscheinlich in der Weise zustande, daß die Elektronenverdichtung immer am Sauerstoff, die positive Ladung sich jedoch vom Carbonyl-C aus teilweise auf das Restmolekül verteilen kann. Dies geschieht bei den Kettenketonen dann zweifellos räumlich weniger weit weg vom negativen Sauerstoff als bei den Ringketonen.

Die Wellenlängen der -C=O- Bande zeigen in Übereinstimmung mit dem bisher Gesagten eine Zunahme zu größeren Ringweiten hin. Die Carbonylbindung wird umso schwächer sein, (die Wellen-

länge also um so größer) je geringer die Ringspannung ist. (58). Bei den höhergliedrigen Cyclanonen bewirkt die eventuelle Ausbildung trans-annularer H-Brücken ebenfalls einen Wellenlängen-Zuwachs. Beim spannungsfreien Cyclohexanon stimmt die Wellenlänge wie erwartet mit derjenigen der aliphatischen Kettenketone überein. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die von anderen Autoren gefundene Abhängigkeit der "Additionsbereitschaft" von der Ringgröße auch für die Äthinierungsreaktion zutrifft.

5.1.3.) Monoketone mit aromatischen Resten.

Die für die aromatischen Ketone gefundenen Ergebnisse lassen sich gut mit den bisherigen Ergebnissen in Einklang bringen. Zunächst sei festgestellt, daß eine bzw. zwei aromatische Reste in Konjugation zur Carbonylgruppe deren teilweise "Aufrichtung" bewirken werden.



Dabei bleibt die Elektronendichte am Carbonyl-C konstant, (siehe Seite 12) ein nucleophiler Angriff wird also auf keinen Fall (im Vergleich zur aliphatischen C=O- Gruppe) erleichtert. Sowohl das Dipolmoment als auch die C=O- Frequenz lassen übereinstimmend die Zunahme an "Aufrichtung" beim Übergang von aliphatischen über gemischt aliphatisch-aromatische zu den aromatischen Ketonen erkennen. Diese Basizitätserhöhung kommt beim Benzophenon in der Gleichgewichtskonstante vermutlich deshalb nicht zum Ausdruck, weil die beiden voluminösen Phenylkerne die Ausbildung des Wasserstoffbrückenkomplexes sterisch behindern. Beim Acetophenon halten sich Zunahme der Konstanten durch höhere Basizität und Abnahme der Konstanten durch sterische Hinderung gerade die Waage, sodaß die Konstante mit der des Acetons praktisch übereinstimmt. Die geringere Ausbeute beim Benzophenon ist vermutlich auch auf die

sterische Hinderung zurückzuführen. Das wird durch die Tatsache bestätigt, daß Benzophenon zwar noch ein Oxim, jedoch mit dem voluminöseren Phenylhydrazin kein Hydrazon mehr bildet.

5.2.) Diketone.

Bei der Umsetzung von Diketonen mit Li-Phenylacetylid in Dioxan konnte lediglich beim Acetonylaceton Dianlagerungsprodukt in befriedigender Ausbeute isoliert werden. Nach dem unter 1.1.3.2.) Seite 15 für diese Reaktion vorgeschlagenen Mechanismus sollte die Reaktivität von Ketonen mit lediglich aliphatischen und aromatischen Resten unter anderem von der Sauerstoffbasizität abhängen. Es soll nun versucht werden, an Hand der in Tabelle 3 aufgeführten Basizitäten der Diketone eine Erklärung dafür zu geben, daß lediglich Acetonylaceton in der erwarteten Weise reagiert. In der bereits erwähnten Arbeit von PRATT (14) sind nach einer ganz anderen Methode ebenfalls die Basizitäten von vier Diketonen gemessen worden. Da in dieser Arbeit Geschwindigkeitskonstanten als Basizitäts-Maßzahlen verwendet wurden, kann nur ein Vergleich zwischen dem "Gang" der Konstanten gezogen werden. Bei einem solchen Vergleich werden die dort aufgeführten Ergebnisse bis auf eine Ausnahme bestätigt. In Tabelle 3 sind die für die Diketone gemessenen Basizitäten und die Maxima der Carbonyl-Schwingungsbande im IR-Spektrum aufgeführt. Bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten wurde dabei der Tatsache Rechnung getragen, daß jedes Diketon zwei Carbonylgruppen enthält und die Konzentration an wirklich vorhandenem Diketon rechnerisch verdoppelt werden muß, falls man in Analogie zu den Monoketonen die Basizität einer Carbonylgruppe berechnen will. Die der Berechnung zugrunde liegenden Werte sind im experimentellen Teil in Tabelle 5 zusammengefaßt.

T a b e l l e 3 (umseitig)

Basizitäts-Gleichgewichtskonstanten und Wellenlängen
der C=O- Schwingungsbanden der Diketone.

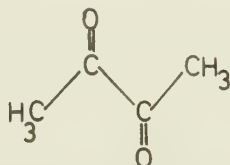
Substanz	$\bar{\epsilon}_{K}^{20^{\circ}C}$ [Mol ⁻¹]	$\lambda_{Max\ C=O}$ [μ]		
		aliphat.	aromat.	Keto-enol
Diacetyl	1,6 $\pm$ 0,2	5,83	-	-
Diacetyl	3,5 $\pm$ 0,7	5,83	-	-
Benzoylacetyl	1,9 $\pm$ 0,3	5,85	5,98	-
Benzil	2,3 $\pm$ 0,2	-	5,96	-
Acetylaceton	3,5 $\pm$ 0,2	-	-	6,19
Benzoylaceton	2,6 $\pm$ 0,4	-	-	6,24
Dibenzoylmethan	1,8 $\pm$ 0,2	-	-	6,26
Acetonylaceton	14,6 $\pm$ 0,4	5,84	-	-
Dimethylacetyl- aceton	5,2 $\pm$ 0,6	5,88	-	-

5.2.1.) α - Diketone

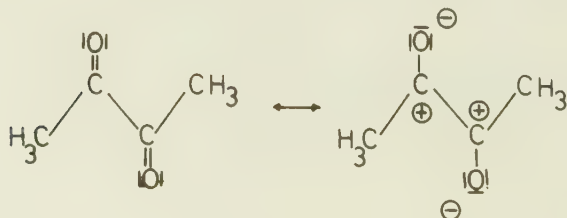
Bei Betrachtung der Carbonyl-Basizitäten von α - Diketonen fällt zunächst auf, daß die Werte um fast eine Zehnerpotenz niedriger liegen, als die entsprechenden Monoketon-Basizitäten. Selbst die Basizität zweier Carbonylgruppen im Diacetyl liegt noch beträchtlich niedriger als diejenige des Acetons (3,5 gegenüber 11,6). Daraus läßt sich schließen, daß nicht

Der zweite Wert für Diacetyl ist unter Zugrundelegung der Diketonkonzentration (entspricht halber "C=O"-Konzentration) zu Vergleichszwecken berechnet worden.

nur sterische Faktoren für die bedeutend geringere Basizität des Diacetyls verantwortlich sein können, denn die eine Carbonylgruppe des Diacetyls ist ja zweifellos sterisch ähnlich gut zugänglich, wie diejenige des Acetons. Diese Annahme wird gestützt durch eine Arbeit von MYAZAWA (59) der an Hand spektroskopischer Untersuchungen trans-Konfiguration der Carbonylgruppen im Diacetyl nachwies :



Eine plausible Erklärung für die bedeutend niedrigeren Basizitäten der α -Diketone liefert vielmehr folgende Überlegung. Zunächst sei festgestellt, daß die Lage der Carbonylbande des Diacetyls mit derjenigen des Acetons übereinstimmt. Im Hinblick auf die Bindungsverhältnisse im Grundzustand werden sich also die Carbonylgruppen von Diacetyl und Aceton nur wenig unterscheiden. Für das Ergebnis einer Reaktion ist nun aber nicht nur die ursprüngliche Verteilung der Elektronen maßgebend, sondern auch die Leichtigkeit, mit welcher sie sich "verschieben" lassen. Falls also ein Carbonyl-Sauerstoff des Diacetyls mit einem anderen Molekül (zum Beispiel dem sauren H des Phenols) in Wechselwirkung tritt, wird dadurch eine zusätzliche Polarisierung der Carbonylbindung bewirkt werden. (Die Wechselwirkung wird mit anderen Worten umso stärker sein, je leichter eine solche Polarisierung erfolgt.) Die Polarisierung zweier benachbarter Carbonylgruppen führt aber zu einem Gebilde, bei welchen zwei benachbarte C-Atome positive Teilladungen tragen :



wodurch dieselbe erheblich erschwert wird. Die gleichen Überlegungen gelten natürlich auch für den Umsatz von α -Diketonen mit Li-Phenylacetylid. Beim Übergang vom Diacetyl zum Benzoylacetyl und Benzil stellt man erwartungsgemäß einen geringen Anstieg der Gleichgewichtskonstanten fest, der sich auf die zusätzliche Elektronenlieferung des bzw. der Phenylkerne zurückführen läßt. In diesem Fall sind die positiven Ladungen teilweise im Phenylkern delokalisiert. Die langwellige, "aromatische" Carbonylbande bestätigt diese Annahme. Beim Benzoylacetyl findet man zwei Carbonylbanden (eine aliphatische bei $5,85\mu$ und eine aromatische bei $5,98\mu$) was als Kriterium für die geringe gegenseitige Wechselwirkung der Carbonylgruppen im Grundzustand gewertet werden kann.

PRATT (14) fand im Gegensatz zu unseren Ergebnissen für Benzil einen geringeren Basizitätswert als für Diacetyl, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß er *p*-Toluolsulfonsäure als Donator verwendete, wobei gegenüber dem Phenol zusätzliche sterische Hinderung zu erwarten ist.

5.2.2.) β -Diketone

Bei der Umsetzung von Li-Phenylacetylid mit β -Diketonen findet lediglich ein Austausch des Metallkations statt, was leicht eine Erklärung in der Tatsache findet, daß das aktive H des Phenylacetyls bedeutend weniger sauer ist, als dasjenige der β -Diketone. Das resonanzstabilisierte Enolat-(Krypto)-Anion geht keine weiteren Umsetzungen ein. Auf Grund der Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken sind die gemessenen Gleichgewichtskonstanten ebenfalls sehr klein und nehmen in Übereinstimmung mit dem zunehmenden Enol-Gehalt in der Reihe Acetylaceton, Benzoylaceton, Dibenzoylaceton ab. Zum Teil dürfte dieser Effekt jedoch auch auf sterische Hinderung zurückzuführen sein, nachdem ZEZYULINSKII (60) die Frage der Konkurrenz zwischen Fremdassoziation und Enolisierung bei Diketonen zu Gunsten der ersteren entschieden hat. Vermutlich wird sich zwischen Fremd- und Eigenassoziation ein Gleichgewicht einstellen, womit auch die Beobachtung in Über-

einstimmung steht, daß der Enol-Gehalt eines offenkettigen β -Diketons in unpolaren Lösungsmitteln am höchsten ist. Beim Dimethylacetylaceton, bei welchem eine Enolisierung nicht möglich ist, findet man einen höheren Wert für die Gleichgewichtskonstante. Die für eine aliphatische C=O-Gruppe etwas zu langwellige Bande bei $5,88 \mu$ deutet jedoch darauf hin, daß vermutlich noch Spuren von schwer abzutrennendem Monomethylacetylaceton in der Substanz vorhanden waren, sodaß der tatsächliche Wert der Gleichgewichtskonstante vermutlich noch etwas höher liegt.

5.2.3.) γ -Diketone

Übereinstimmend mit dem für Acetonylaceton positivem Umsetzungsergebnis fanden wir eine Gleichgewichtskonstante für diese Substanz die noch über derjenigen des Acetons liegt. Dieses Ergebnis überrascht in dieser Höhe, falls man bedenkt, daß der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten die doppelte der tatsächlich vorhandenen Diketon-Konzentration zugrunde liegt, um auf diese Weise die K-Werte immer auf eine Carbonylgruppe zu beziehen. Wenn auch im Gegensatz von den α - und β -Diketonen eine direkte Wechselwirkung der beiden Carbonylgruppen innerhalb des Moleküls nicht angenommen wird, so sollte doch die Ausbildung zweier intermolekularer Wasserstoffbrücken am gleichen Molekül sterisch mehr gehindert sein, als die Ausbildung einer H-Brücke beim Aceton. Dieser etwas zu hohe K-Wert ist jedoch eine gute Bestätigung der bereits auf Seite 34 erwähnten Verunreinigungen im Acetonylaceton. Man kann nämlich den etwas zu hohen K-Wert als drittes Kriterium dafür werten, daß auch sorgfältig gereinigtes Acetonylaceton teilweise durch Methylcyclopentenon verunreinigt ist. Die Carbonylgruppe cyclischer Ketone zeigt aber grundsätzlich höhere Basizität, als die entsprechender offenkettiger Ketone, wobei in unserem speziellen Fall die Basizität noch zusätzlich durch die in Konjugation zur C=O-Gruppe befindliche Doppelbindung erhöht werden sollte. Die Gleichgewichtskonstante des Acetonylacetons scheint also in Wirklich-

keit die eines Gemisches zu sein.

Andererseits kann der Anteil an Methylcyclopentenon nicht so hoch sein, daß er allein für den hohen K-Wert verantwortlich ist. Vielmehr zeigt dieser hohe K-Wert auch an, daß die beiden Carbonylgruppen nicht miteinander in Wechselwirkung treten und sterisch gut zugänglich sind. Wir können also feststellen, daß dem Acetonylaceton von allen gemessenen Diketonen die bei weitem höchste Basizität eigen ist und daß es bei der Umsetzung mit Li-Phenylacetylid allein gute Ergebnisse liefert.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß unter Berücksichtigung der aufgeführten Einschränkungen die Annahme einer Beziehung zwischen Basizität von Ketonen und deren Reaktivität gegenüber Li-Phenylacetylid gerechtfertigt ist. Dieses Ergebnis darf als Bestätigung für den auf Seite 15 für diese Reaktion vorgeschlagenen Mechanismus gewertet werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

II EXPERIMENTELLER TEIL

1.) Bestimmung der Gleichgewichtskonstante.

Die ein Maß für die Basizität der einzelnen Mono- und Diketone darstellende Gleichgewichtskonstante wurde nach dem im theoretischen Teil Seite 24 beschriebenen Verfahren bestimmt. Da, wie in der kurzen Fehlerbetrachtung noch festgestellt werden wird, diese Methode mit einem Fehler in der Größenordnung von 10 % belastet ist, war eine sorgfältige Reinigung der für die Messungen verwendeten Substanzen notwendig, um zusätzliche Fehler auszuschalten.

1.1.) Darstellung und Reinigung der zu den Messungen und Umsetzungen verwendeten Substanzen.

Ein großer Teil der für die Umsetzungen und Basizitätsmessungen verwendeten Ketone wurde käuflich erworben. Ketone, für die das nicht möglich war, wurden nach in der Literatur beschriebenen Methoden synthetisiert. In einigen Fällen erwiesen sich die in der Literatur beschriebenen Methoden als sehr umständlich und mit schlechten Ausbeuten verlaufend. Es wurden Versuche gemacht, die Methoden zu verbessern. Das gelang vor allem bei der Herstellung des Dimethylacetylacetons. Bei Versuchen aliphatische Diketone mit mehr als drei CH_2 -Gruppen zwischen den Carbonyl-C-Atomen aus den Säurechloriden der entsprechenden Dicarbonsäuren entweder mit Cd-organischen Verbindungen oder über die Bisdiazoketone und deren Reduktion mit H_2 zu erhalten, wurden zumeist sehr geringe Ausbeuten erhalten, da unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen zumeist eine intramolekulare Kondensation eintrat, die zu cyclischen Verbindungen führte. Die Reinigung der zumeist flüssigen Ketone erfolgte nach einwöchigem Trocknen über geglühtem Na_2SO_4 durch fraktionierte Destillation über eine 20-bändige Normag-Kolonne mit Vakuumisolierung bei einem Rücklaufverhältnis von etwa 15:1. Dabei destillierte etwa noch

vorhandenes Wasser zuerst und konnte als Vorlauf abgetrennt werden. Mitunter war zur völligen Entfernung noch vorhandenen Wasser dreimaliges Destillieren der mittleren Fraktion notwendig. Für die Basizitätsmessungen wurde nur die konstant übergehende, mittlere Fraktion verwendet. Die festen Substanzen wurden, falls das möglich war, in Hochvakuum destilliert und danach bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert. Alle übrigen wurden ebenso bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert. Die Messungen selbst wurden in CCl_4 p.a. von MERCK durchgeführt. Das dabei als Donator verwendet Phenol p.a. stammte ebenfalls von MERCK.

T a b e l l e 4

Dargestellte Diketone

Substanz	Lit.	Reinigung	Schmp.	Sdp.
Dibenzoylmethan	61	Umkristall. aus Methanol	78°	-
Dibenzoylbutan	62	Umkristall. aus Äthanol	106-107°	-
Benzoylacetyl	63	Vakuumdestillation	-	13,5 mm 103° C
Benzoylaceton	64	Hochvakuumdestillation	60°	0,1 mm 83-84° C
Dimethylacetylaceton	Siehe Vorschr.	Vakuumdestillation	26°	15 mm 64° C

Darstellung von Dimethylacetylaceton

a.) Monomethylacetylaceton

In Anlehnung an die Vorschrift von AUWERS und JACOBSEN (65)

werden in einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer und Intensiv-Rückflußkühler eingetragen :

100 g nochmals ausgeglühtes K_2CO_3

60 g Acetylaceton

60 g Aceton

100 g Methyljodid

Das Gemisch wird unter Rühren auf dem Wasserbad erhitzt.

Nach 4-5 Stunden ist ein dicker Brei entstanden, der gegebenenfalls mit absolutem Äther verdünnt wird, damit der Rührer nicht steckenbleibt. Nach 6 Stunden wird abgesaugt und der Rückstand drei mal mit Äther gut gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden danach der Destillation unterworfen. Nach dem Vorlauf (Lösungsmittel) wird der Rückstand im Vakuum destilliert.

Sdp._{13 mm} = 60-61° C

Ausbeute = 58 g, das entspricht 84 % der Theorie

b. Dimethylacetylaceton

In einem 500 ml Kolben wird unter absoluten Bedingungen aus 100 ml absolutem Methanol und 20,5 g K Methylat dargestellt. Nachdem alles Kalium gelöst ist, wird unter absoluten Bedingungen im Vakuum solange überschüssiges Methanol abgezogen, bis das ausgefallene Methylat zu stoßen beginnt. Es werden nun 100 ml absolutes Dioxan zugefügt und nochmals Methylalkohol abgezogen, bis nur noch Dioxan übergeht. Das in Dioxan gelöste Methylat wird darauf in einen heißen Tropftrichter umgefüllt und während fünf Minuten unter starkem Rühren zu einer gekühlten Lösung von 57 g Monomethylaceton in 300 ml absolutem Dioxan (500 ml Dreihals, Rührer, Rückfluß) zugetropft. Es bildet sich ein dicker Brei zu welchen nun während fünf Minuten 78 g Methyljodid zugetropft werden. Es wird noch dreißig Minuten unter Rühren auf dem Wasserbad am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird das ausgefallene KJ abgesaugt und das Filtrat mittels

einer Kolonne rektifiziert. (Das ausgefallene KJ kann mit Dimethylsulfat zu CH_3J regeneriert werden.) Das als Hauptmenge übergehende Dioxan kann ebenfalls wiederverwendet werden. Das nach dem Abdestillieren des Dioxans verbleibende Reaktionsprodukt wird im Vakuum destilliert und durch nochmaliges rektifizieren gereinigt.

Sdp. 15 mm = 64°C

Schmp. = 26°C

Ausbeute = 57 g, das entspricht 89 % der Theorie

1.2.) Messung am Spektralapparat.

Zur Registerierung der OH-Oberschwingung bei etwa 1,4 wurde ein Beckmann DK 2- Spektralphotometer benutzt.* Das Gerät ist mit einer Quarzoptik ausgestattet, als Strahlungsquelle dient eine Wolframlampe, als Empfänger eine PbS-Zelle. Da die maximale Extinktion, wie mit Hilfe von Eichmessungen festgestellt wurde, unter anderem von der Aufnahmegeschwindigkeit abhängt, wurde unter folgenden Standardbedingungen gemessen :

- 1.) Scanning Time : 20
- 2.) Scale Expansion : 1X
- 3.) Time Constant : 0,2
- 4.) Empfindlichkeit : 0,30
- 5.) Spaltbreite : 0,30 mm

Fehler durch Unreinheiten der Substanzen und eventuellen Eigenabsorption vor allem der β - Diketone wurden dadurch eliminiert, daß in die Vergleichsküvette eine Lösung des reinen Ketons in gleicher Konzentration, wie in der Meß-

Da der im Hause befindliche Spektralapparat dieses Typs nur über einen thermostatisierbaren Küvettenhalter für 1 cm-Küvetten verfügt und mit dieser Schichtdicke keine befriedigenden Resultate erzielt werden konnten, wurden die Messungen durch freundliche Vermittlung von Herrn Dr. Kelm und Herrn Dr. König am Apparat des physikalisch-chemischen Instituts, Ffm, der über einen thermostatisierbaren 5 cm Küvettenhalter verfügt, durchgeführt.

küvette gebracht wurde. Die Konzentration des Phenols in der Meßküvette betrug immer 0,05 Mol/l, während die Konzentration der Ketone in vier Stufen von 1,0 - 0,125 Mol/l variiert wurde. Einige der schwerer löslichen Diketone konnten nicht in 1 molarer Lösung bereitete werden, (die Meßlösung wurde durch Mischen von 5 ml 0,1 molarer Phenollösung und 5 ml 1,0 molarer Diketonlösung bereitete) weshalb die Ketonkonzentrationen niedriger gewählt wurden. Nach Einbringen der Küvetten bis zum Beginn der Messung wurde fünf Minuten gewartet, um die für die Messung notwendige Temperaturkonstanz zu gewährleisten. Die Messungen wurden bei $20^{\circ} \pm 0,5^{\circ} \text{C}$ durchgeführt.

1.3.) Graphische Darstellungen und Tabellen zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten.

In Abb. 1. ist zur Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten E/dc gegen die Konzentration aufgetragen. Der Schnittpunkt der erhaltenen Geraden mit der Ordinatenachse ($C=0$) ergibt den gewünschten ξ -Wert. Die maximalen Extinktionen der reinen Phenollösungen in Abhängigkeit von der Konzentration zur Ermittlung des molaren Extinktionskoeffizienten und zur Aufstellung der in Abb. 2 dargestellten "Realkurve" stellen Mittelwerte aus vier Messungen dar. Die in Abb. 2 ebenfalls eingezeichnete "Ideal"-Kurve erhält man als Produkt von $\xi \cdot c$. Auf dieser Geraden kann man die Extinktionen von Phenollösungen in Abhängigkeit von der Konzentration für den Fall ablesen, daß keine Eigenassoziation stattfindet. Für jede Extinktion kann man mit Hilfe dieser beiden Kurven auf der Abszisse die Konzentration des eigenassoziierten Anteils als Differenz ablesen.

In Tabelle 5 sind die zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten notwendigen Werte zusammengestellt. Die Phenolkonzentration betrug immer 0,05 Mol/l. Sie ist aus Platzgründen nicht mit aufgeführt. Auch die Temperatur betrug einheitlich für alle Messungen $20^{\circ} \pm 0,5^{\circ} \text{C}$. In Spalte 1 sind die verwendeten Ketonkonzentrationen angegeben. Die in

Spalte 2 aufgeführten Extinktionen stellen Mittelwerte aus zwei Messungen dar. Die Werte wurden einheitlich durch Umrechnung auf die 0 und 100 % - Linie und durch Subtraktion der linken Untergrundabsorption (da die rechte, langwelligere ja durch Assoziationsschwingungen zu hoch liegt) korrigiert. Außerdem wurden die so berichtigten Werte durch 5 dividiert und stellen so die Extinktionen bezogen auf 1 cm Schichtdicke dar. Zu den auf diese Weise erhaltenen Extinktionswerten wird nun auf der Realkurve die dieser Extinktion entsprechende Phenolkonzentration abgelesen. Diese Konzentration an "freiem" Phenol ist in Spalte 3 eingetragen. In Spalte 4 ist die Konzentration des fremdassoziierten Anteils Phenol aufgeführt. Man erhält diesen wert durch Subtraktion des "freien" Phenols von der eingesetzten Menge Phenol (0,05 Mol/l). Dieser Wert ist verständlicherweise gleich der Konzentration an Komplex. In Spalte 5 schließlich ist die letzte zur Berechnung von K noch notwendige Konzentration, nämlich diejenige des "freien", nicht assoziierten Ketons angegeben. Diesen Wert erhält man durch Subtraktion der Komplex- bzw. OH-fremdassoziiert-Konzentration von der eingesetzten Menge Keton. K ergibt sich dann zu :

$$K = \frac{[\text{Komplex}]}{[\text{Keton}_{\text{frei}}] \cdot [\text{Phenol}_{\text{frei}}]}$$

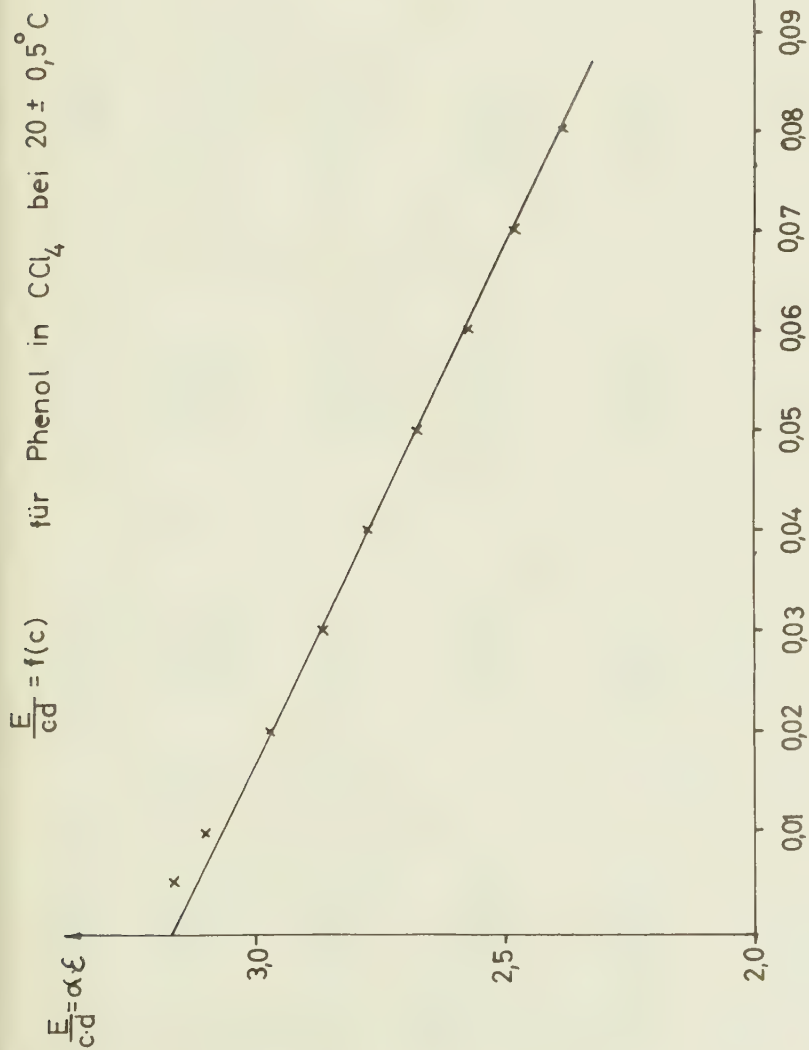
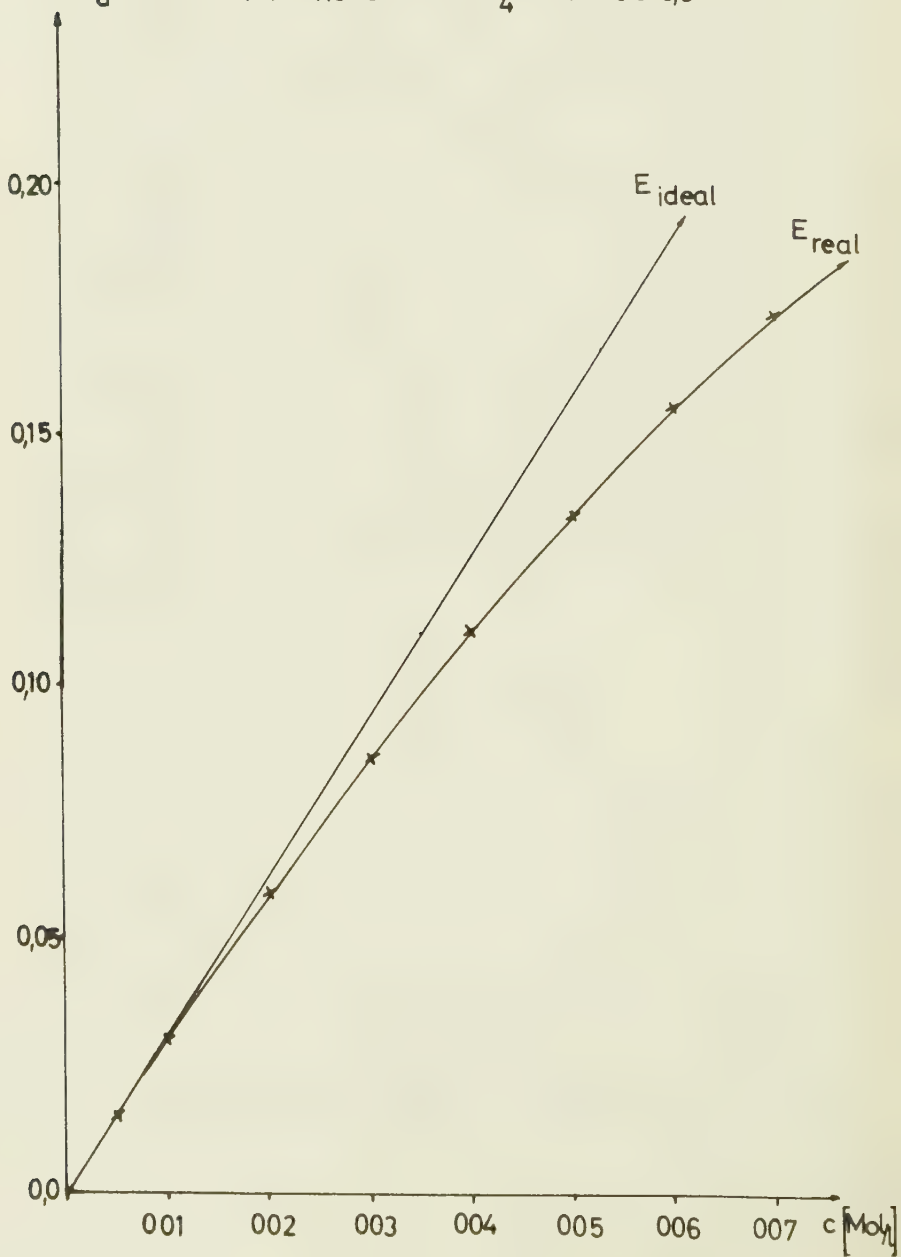


Abb. 1

$\frac{E}{d} = \varepsilon \cdot c$ für Phenol in CCl_4 bei $20 \pm 0,5^\circ \text{C}$



T a b e l l e 5

Konz. C=O	E max korr./d	Konz. OH _{frei}	Konz.OH _{fremd} = Konz.Kompl.	Konz.C=O frei	K	K
System : P h e n o l - A c e t o n						
1,000	0,013	0,0042	0,0458	0,9542	11,4	
0,500	0,025	0,0081	0,0419	0,4581	11,3	11,6
0,250	0,042	0,0139	0,0361	0,2139	12,1	± 0,7
0,125	0,068	0,0232	0,0268	0,0982	11,7	

System : P h e n o l - I s o p r o p y l m e t h y l k e t o n

1,000	0,014	0,0043	0,0457	0,9543	11,1	
0,500	0,026	0,0083	0,0417	0,4583	11,0	11,3±
0,250	0,044	0,0143	0,0357	0,2143	11,6	
0,125	0,069	0,0235	0,0265	0,0985	11,5	0,5

S y s t e m : P h e n o l - C y c l o o c t a n o n

1,000	0,008	0,0025	0,0475	0,9525	20,0	20,5 ±
0,500	0,016	0,0049	0,0451	0,4549	20,2	
0,250	0,029	0,0094	0,0406	0,2094	20,6	1,1
0,125	0,051	0,0168	0,0332	0,0928	21,2	

S y s t e m : P h e n o l - D i a c e t y l

0,500	0,058	0,0195	0,0305	0,4695	3,33	
0,250	0,081	0,0280	0,0220	0,2280	3,45	3,5 ±
0,125	0,101	0,0357	0,0143	0,1007	3,98	
0,0625	0,117	0,0424	0,0076	0,0549	3,26	0,7

Alle folgenden Diketonen-Konzentrationen sind verdoppelt, um K-Werte pro Carbonylgruppe zu erhalten.

Konz. C=O	E max korrr./d	Konz. OH _{frei}	Konz.OH _{fremd} = Konz.Kompl.	Konz.C=O frei	K	K̄
--------------	-------------------	-----------------------------	---	------------------	---	----

S y s t e m : P h e n o l - D i a c e t y l

1,000	0,058	0,0195	0,0305	0,9695	1,62	
0,500	0,081	0,0280	0,0220	0,4780	1,64	
0,250	0,101	0,0357	0,0143	0,2357	1,70	1,6 ± 0,2
0,125	0,117	0,0424	0,0076	0,1174	1,53	

S y s t e m : P h e n o l - B e n z o y l a c e t y l

1,000	0,057	0,0187	0,0313	0,9687	1,73	
0,500	0,080	0,0271	0,0229	0,4771	1,77	
0,250	0,100	0,0351	0,0149	0,2101	2,03	1,9 ± 0,3
0,125	0,572	0,0409	0,0091	0,1159	1,92	

S y s t e m : B e n z i l

0,250	0,095	0,0364	0,0136	0,2364	2,25	
0,125	0,110	0,0394	0,0106	0,1144	2,35	2,3 ± 0,2
0,062	0,121	0,0441	0,0059	0,0566	2,36	

S y s t e m : A c e t y l a c e t o n

1,000	0,035	0,0114	0,0386	0,9614	3,5	
0,500	0,055	0,0185	0,0315	0,4685	3,6	3,5 ± 0,2
0,250	0,081	0,0280	0,0220	0,2280	3,5	
0,125	0,102	0,0361	0,0139	0,1111	3,5	

Konz. C=O	E max korr./d	Konz. OH _{frei}	Konz.OH _{fremd} = Konz.Kompl.	Konz.C=O frei	K	K
--------------	------------------	-----------------------------	---	------------------	---	---

S y s t e m : B e n z o y l a c e t o n

0,500	0,069	0,0235	0,0265	0,4735	2,38	
0,250	0,090	0,0314	0,0186	0,2314	2,56	
0,125	0,108	0,0386	0,0114	0,1136	2,61	2,6 ± 0,4
0,062	0,119	0,0431	0,0069	0,0551	2,90	

S y s t e m : D i b e n z o y l m e t h a n

0,500	0,079	0,0272	0,0228	0,4772	1,76	
0,250	0,101	0,0357	0,0143	0,2357	1,70	
0,125	0,115	0,0415	0,0085	0,1165	1,76	1,8 ± 0,2

S y s t e m : D i m e t h y l a c e t y l a c e t o n

0,500	0,047	0,0155	0,0345	0,4655	4,8	
0,250	0,069	0,0235	0,0265	0,2235	5,0	
0,125	0,091	0,0318	0,0182	0,1068	5,4	5,2 ± 0,6
0,062	0,109	0,0390	0,0110	0,0510	5,5	

S y s t e m : A c e t o n y l a c e t o n

1,000	0,011	0,0034	0,0466	0,9534	14,4	
0,500	0,021	0,0066	0,0434	0,4566	14,4	
0,250	0,033	0,0122	0,0378	0,2122	14,6	14,6 ± 0,4
0,125	0,061	0,0206	0,0294	0,0956	14,9	

1.4.) Fehlerbetrachtung.

Die in Tabelle 3 und 4 aufgeführten Gleichgewichtskonstanten stellen die Mittelwerte aus vier Messungen und der mittleren Abweichung des Einzelwertes dar. Wie aus den Ergebnissen ersichtlich ist, muß mit einer relativen Genauigkeit von $\pm 10 \%$ gerechnet werden. Dieser Fehler kommt durch Überlagerung verschiedener Fehlereinflüsse zustande. Fehler in der Optik, Elektronik und Mechanik des Spektralapparates führen bei dem von uns verwendeten Verfahren zu einem relativen Fehler von maximal 3 - 5 %. Dieser Fehler läßt sich auch durch Kombination von Durchlässigkeits- und Extinktionsmessungen nicht auskompensieren. (40). Fehlerhafte Einwaagen und Verdünnungen der Lösungen machen sich im Ergebnis durch eine Abweichung von Maximal $\pm 1 \%$ bemerkbar. Die Inkonzanz der Temperatur, die bei dem von uns verwendeten Thermostaten mit maximal $\pm 0,5^\circ \text{C}$ angegeben wird, führt zu einem Fehler von 1 - 2 % in den Konstanten. Der beim Übergang zu geringeren Ketonkonzentrationen beobachtete Anstieg der K-Werte dürfte den größten Anteil am Gesamtfehler ausmachen. Wie bereits erwähnt, ist wahrscheinlich zusätzliche Assoziation von Phenol am Fremdassoziat für diesen Effekt verantwortlich. In dem unseren Messungen zugrundeliegenden Konzentrationsbereich führt dieser Anstieg zu einem Fehler von etwa $\pm 5 \%$ in der Konstanten.

2.) Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von Li-Phenylacetylid mit Mono- und Diketonen.

1. Darstellung von reinem Li-Phenylacetylid

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rührer und einem KOH-Trockenrohr werden 700 ml flüssigen Ammoniaks vorgelegt und vermittels einer geeigneten Kühlflüssigkeit (Methanol+Trockeneis) auf -35 bis -38°C gekühlt. Nun werden langsam im Verlauf einer Stunde 3,5 g (0,5 Mol) Lithium-Metall zugegeben. Gleich nach Zugabe der ersten Stückchen gibt man eine Spatelspitze feingepulverten $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ dazu. Nach 3 - 4 Stunden ist alles Li zu LiNH_2 umgesetzt, was man am Verschwinden der blauen

Farbe der Lösung bemerkt. Nun wird eine Lösung von 51 g (0,5 Mol) Phenylacetylen in 100 ml absoluten Äther langsam zugetropft. Man rührt noch einige Stunden unter Kühlung und läßt dann den Ammoniak verdampfen. Der gelblich gefärbte Rückstand wird nun zwei mal mit absolutem Äther aufgeschlämmt und abgesaugt, um überschüssiges, nicht umgesetztes Phenylacetylen zu entfernen. Das Li-Phenylacetylid ist nun noch durch LiNH_2 und LiOH verunreinigt. Um diese Verunreinigungen zu entfernen werden 30 g des Produktes in 150 ml absoluten Xylols aufgeschlämmt, bis fast zum Sieden erhitzt und mit soviel Pyridin oder besser Dioxan versetzt, bis fast alles gelöst ist. Die Lösung wird nun noch heiß unter absoluten Bedingungen über eine G_2 -Fritte abgesaugt. Beim Abkühlen kristallisiert das Li-Phenylacetylid in Form schwach gelber, derber Nadeln aus. Falls das Produkt noch dunkel gefärbt ist, wird der Prozeß wiederholt. Das fertige Produkt wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und über P_2O_5 im Exsikator aufbewahrt.

II. Allgemeine Vorschriften zur Umsetzung von Li-Phenylacetylid mit Mono- oder Diketonen in Dioxan.

Methode I

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer und Rückfluß werden 1,5 g (0,065 Mol) LiNH_2 in 100 ml absoluten Dioxans mit 5 g (0,05 Mol) Phenylacetylen solange am Rückfluß gekocht, bis fast alles LiNH_2 aufgelöst und die Entwicklung von NH_3 beendet ist. Danach werden bei $70-80^\circ \text{C}$ 0,04 Mol des in Dioxan gelösten Ketons zugegeben und noch etwa 10 Minuten am Rückfluß erhitzt. Darauf wird im Vakuum das Dioxan bis fast zur Trockene abgezogen und der Rückstand mit verdünnter H_2SO_4 und Äther versetzt und solange geschüttelt, bis der Rückstand völlig gelöst ist. Es wird dabei nach und nach soviel verdünnte H_2SO_4 zugegeben, daß die wässrige Phase neutral reagiert. Ein Überschuß an Säure ist zu vermeiden, da im sauren Medium Umlagerungen stattfinden können. Die Ätherphase wird nun abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und nach den bei den einzelnen

Ketonen angegebenen Methoden aufgearbeitet.

Methode II

Die Darstellung der Li-Phenylacetylid-Lösung erfolgt wie unter Methode I beschrieben. Nun läßt man die Lösung abkühlen und das noch vorhandene $\text{LiNH}_2 + \text{LiOH}$ absetzen, filtriert über eine G_2 -Fritte und läßt das in Dioxan gelöste Li-Phenylacetylid langsam unter Rühren zu dem in Dioxan gelösten Keton unter Kühlung zutropfen. Beim nun folgenden Abdestillieren des Dioxans im Vakuum ist darauf zu achten, daß die Temperatur $20\text{--}30^\circ \text{C}$ nicht überschreitet, da sonst als Folge von Nebenreaktionen Verharzung eintreten kann.

Der Rückstand wird mit Wasser-Äther geschüttelt und mit verdünnter H_2SO_4 bis zur neutralen Reaktion versetzt. Die Ätherphase wird abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und nach den bei den einzelnen Ketonen angegebenen Methoden aufgearbeitet.

III. Dimethyl-Phenyläthynyl-Carbinol

Entsprechend der unter Methode II angegebenen allgemeinen Vorschrift wurden folgende Mengen eingesetzt :

3,0 g LiNH_2
10,0 g Phenylacetylen
5 g Aceton

Die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes wurde getrocknet und der Äther abgezogen. Der verbleibende Rückstand im Vakuum destilliert. Das Destillat kristallisiert beim Abkühlen und kann aus Petroläther umkristallisiert werden. Feine, farblose Nadeln von schwach honigartigem Geruch.

Sdp.-14 mm = 126°C

Schmp. = $54\text{--}55^\circ \text{C}$

Ausbeute = 12,7 g, das entspricht 93 % der Theorie

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}(160,2)$ Ber.: 82,46 % C, 7,55 % H
Gef.: 82,31 % C, 7,59 % H

IV. Diäthyl-Phenyläthynyl-Carbinol

Nach Methode II wurden folgende Mengen eingesetzt :

1,5 g LiNH_2

5 g Phenylacetylen

3,5 g Diäthylketon

Nach dem üblichen Aufarbeitungsverfahren wurde das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert. Beim Abkühlen erfolgt Kristallisation. Nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther erhält man feine Nadeln.

Sdp._{12 mm} = 140-142° C

Schmp. = 73° C

Ausbeute = 8,6 g, das entspricht 90 % der Theorie

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ (188,3) Ber.: 82,92% C, 8,58 % H
Gef.: 82,71% C, 8,56 % H

V. Phenyläthynyl-benzhydrol

Gemäß Methode II wurden folgende Mengen eingesetzt :

1,5 g LiNH_2

5 g Phenylacetylen

8 g Benzophenon

Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit Ligroin aufgenommen, und zur Reinigung mit Tierkohle gekocht. Im Tiefkühlschrank kristallisierte das Reaktionsprodukt in Form weißer Nadeln aus. Die Mutterlauge wurde eingeengt und so nochmals eine allerdings sehr geringe Menge kristallisierter Substanz gewonnen.

Schmp. = 82° C

Ausbeute = 9,5 g, das entspricht 76 % der Theorie

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$ (284,3) Ber.: 88,70 % C, 5,67 % H
Gef.: 88,46 % C, 5,78 % H

VI. Phenyläthynyl-methyl-phenyl-carbinol

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift II wurden folgende Mengen eingesetzt :

1,5 g LiNH_2

5 g Phenylacetylen

5 g Acetophenon

Die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes wurde eingeeengt, und der Rückstand im Vakuum destilliert. Beim Abkühlen kristallisiert das Reaktionsprodukt und kann danach aus Petroläther 60-90 umkristallisiert werden. Weiße grobe Nadeln, die kugelförmig von einem Kristallisationskeim aus kristallisieren.

Sdp. 14 mm = 195-196° C

Schmp. = 75-76° C, (Schmelze 69°)

Ausbeute = 8,1 g, das entspricht 87 % der Theorie

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$ 222,3) Ber.: 86,45 % C, 6,35 % H

Gef.: 86,81 % C, 6,28 % H

VII. Isopropyl-methyl-phenyläthynyl-carbinol

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift II wurden folgende Mengen eingesetzt :

1,5 g LiNH_2

6 g Phenylacetylen

4 g Isopropylmethylketon

Die Aufarbeitung erfolgte wie üblich. Die getrocknete, ätherische Lösung wurde in einer Mikrodestillationsapparatur der fraktionierten Destillation unterworfen. Das Destillat wird beim Kühlen in Eis-Kochsalz Mischung fest und kann dann aus Petroläther 30-80 umkristallisiert werden. Da die Substanz bei Zimmertemperatur recht gut in Petroläther löslich ist, wird mit Trockeneis gekühlt. Weiße, intensiv nach Honig riechende mikrokristalline Nadeln.

Sdp. 14 mm = 140-141° C

Schmp. aus der Schmelze = 40° C

Schmp. nach Umkristall. = 44-45° C

Ausbeute = 8,0 g, das entspricht 92 % der Theorie

$C_{13}H_{16}O$ (188,3) Ber.: 82,93 % C, 8,57 % H
Gef.: 83,01 % C, 8,51 % H

VIII. Diisopropyl-phenyläthynyl-carbinol
(1-Phenyl-3-isopropyl-4-methyl-pentin(1)-ol-(3))

Analog zur allgemeinen Methode II wurden folgende Mengen eingesetzt :

1,5 g $LiNH_2$

6 g Phenylacetylen

5 g Diisopropylketon

Das nach dem Aufarbeiten in Äther gelöste Reaktionsprodukt wird der fraktionierten Destillation unterworfen. Aus der Schmelze kristallisiert das Produkt in Form großer, gleichmäßiger Rhomben aus. Der Schmelzpunkt ändert sich nach dem Umkristallisieren aus Petroläther nicht mehr.

Sdp. 14 mm = 154-156° C

Schmp. = 44-45° C

Ausbeute = 9,0 g, das entspricht 95 % der Theorie

$C_{15}H_{20}O$ (216,3) Ber.: 83,28 % C, 9,32 % H
Gef.: 83,16 % C, 9,51 % H

IX. 1-Phenyläthynyl-cyclopentanol(1)

Analog zu Vorschrift II wurden folgende Mengen eingesetzt :

2 g LiNH_2
8 g Phenylacetylen
6 g Cyclopentanon

Die getrocknete ätherische Lösung des Reaktionsproduktes wird eingeeengt und der verbleibende Rückstand im Vakuum destilliert. Das Destillat kristallisiert beim Abkühlen und kann aus Petroläther 60-90 umkristallisiert werden und fällt dann in Form weißer, seidiger Nadeln an.

Sdp._{13 mm} = 158-159° C

Schmp. = 41-42° C

Ausbeute = 10,0 g, das entspricht 75 % der Theorie

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$ (186,2) Ber.: 83,83 % C, 7,58 % H
Gef.: 83,58 % C, 7,65 % H

Xa. 1-Phenyläthynyl-cyclohexanol-1

Gemäß der allgemeinen Vorschrift II wurden folgende Mengen eingesetzt :

2 g LiNH_2
8 g Phenylacetylen
6 g Cyclohexanon

Nach dem üblichen Aufarbeitungsprozeß wurde der Äther abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das Destillat erstarrt bereits in der Vorlage. Das Produkt wurde aus Petroläther 30-80 umkristallisiert. Um eine möglichst vollständiges Auskristallisieren zu gewährleisten wurde mit Trockeneis gekühlt. Weiße Nadeln von honigartigem Geruch.

Sdp._{12,5-13 mm} = 167-168° C

Schmp. aus der Schmelze = 54-55° C

Schmp. nach der Umkrist. = 61° C

Ausbeute = 11,7 g, das entspricht 95 % der Theorie

$C_{14}H_{16}O(200,3)$ Ber.: 83,96 % C, 8,05 % H
Gef.: 84,32 % C, 8,01 % H

Xb. 1-Phenyläthinyl-cyclohexanol-1

Lösungsmittel Pyridin

Der Ansatz wurde unter ähnlichen Bedingungen wie der unter a. beschriebenen durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde absolutes Pyridin verwendet. Um die eventuelle Bildung von α -Aminopyridin aus $LiNH_2$ und Pyridin zu verhindern, wurde das nach I. hergestellte Li-Phenylacetylid eingesetzt. 6,0 g Li-Phenylacetylid wurden in 50 ml Pyridin gelöst und langsam bei Zimmertemperatur zu einer Lösung von 4,0 g Cyclohexanon in 80 ml Pyridin zugetropft. Danach wurde das Pyridin im Vakuum abgezogen und der Rückstand wie unter a. beschrieben aufgearbeitet. Das gereinigte Reaktionsprodukt erwies sich als identisch mit dem nach a. hergestellten.

Ausbeute = 6,5 g, das entspricht etwa 80 % der Theorie

XI. 1-Phenyläthinylcycloheptanol-1

Analog zur allgemeinen Vorschrift II wurden folgende Mengen eingesetzt :

2 g $LiNH_2$

8 g Phenylacetylen

6 g Cycloheptanon

Nach dem Aufarbeiten läßt man den Äther in einer offenen Schale abdampfen, nimmt den kristallisierten Rückstand mit Petroläther 30-80 auf, kocht mit Tierkohle und kühlt nach dem Absaugen über Kieselgur das Filtrat mit Trockeneis. Das Reaktionsprodukt kristallisiert dann in Form feiner, weißer Nadeln aus. Zur Reinigung wiederholt man das Umkristallisieren noch zwei mal.

Sdp. 14 mm = 187° C

Schmp. = 48-49° C

Zur Ausbeutebestimmung wurde die gleiche Ansatz gemacht, das Reaktionsprodukt jedoch nicht umkristallisiert, sondern im Vakuum destilliert.

Ausbeute = 10,2 g, das entspricht 89 % der Theorie

$C_{15}H_{18}O$ (214,3) Ber.: 84,07 % C, 8,47 % H

Gef.: 83,76 % C, 8,38 % H

XII. Phenyläthinylcyclooctanol-1

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift II wurden folgende Mengen eingesetzt :

1 g $LiNH_2$

4 g Phenylacetylen

3 g Cyclooctanon

Der nach Abziehen des Äthers verbleibende Rückstand wurde mit Benzin 100-140 aufgenommen, mit Tierkohle gekocht, und nach des Absaugen über Kieselgur mit Trockeneis gekühlt. Das Reaktionsprodukt kristallisierte in Form weißer Nadeln aus.

Sdp. 14 mm = 200° C

Schmp. = 72-73° C

Ausbeute = 4,4 g, das entspricht 81 % der Theorie

XIII. Umsetzung von Diketonen mit Phenylacetylen

Die Umsetzung der Diketone mit Li-Phenylacetylid erfolgte prinzipiell nach der gleichen Methode, wie sie bei den Monoketonen angewandt wurde. Da Additionsreaktionen häufig durch niedrige Temperatur begünstigt werden, wurden einige Umsetzungen auch bei niedriger Temperatur ausgeführt. Dioxan läßt eine

minimale Reaktionstemperatur von $+8^{\circ}\text{C}$ zu. In Äther wurden einige Ansätze bei -40°C gemacht. Jedoch führte die Aufarbeitung auch bei diesen Versuchen zu nicht identifizierbaren Kondensationsprodukten, aus welchen auch chromatographisch keine reinen Reaktionsprodukte abgetrennt werden konnten. Mehrere Diketone wurden daraufhin nach der bekannten Methode von Grignard mit Phenylacetylen umgesetzt. Auch nach dieser Methode war es jedoch nicht möglich, Additionsprodukte zu erhalten. Alle Umsetzungen, die zu keinen definierten Reaktionsprodukten führten, werden nicht aufgeführt. In einigen Fällen entstanden mehrere Reaktionsprodukte, deren Trennung nach den bei den einzelnen Diketonen beschriebenen Methoden erfolgte.

XIV. 1.2.-Bis(phenyläthynyl)-1.2.-dimethylglykol

Es wurden nach der allgemeinen Vorschrift II folgende Mengen eingesetzt :

1,5 g LiNH_2

6 g Phenylacetylen

2,1 g Diacetyl

Das in Äther gelöste Reaktionsprodukt wird mit Petroläther ausgefällt. Das dabei anfallende Öl wird zwei mal in Petroläther 60-90 mit Tierkohle gekocht, wonach beim Abkühlen das Reaktionsprodukt in Form von groben Nadeln auskristallisierte. Umkristallisieren aus Petroläther oder wässrigen Alkohol.

Schmp. = 117°C

Ausbeute = 1,3 g, das entspricht 19 % der Theorie

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (290,3) Ber.: 82,73 % C, 6,25 % H

Gef.: 82,51 % C, 6,31 % H

XV. 1.8.-Diphenyl-3.6.-dimethyl-octadiin(1.7.)-diol(3.6.)

XVI. 1.-Phenyläthynyl-4-methyl-cyclopenten(4)-ol-1.

Unter Anwendung der allgemeinen Vorschrift I wurden folgende

Mengen eingesetzt :

3,0 g LiNH_2

12,0 g Phenylacetylen

7,6 g Acetonylaceton

Das in 30 ml Dioxan gelöste Acetonylaceton wurde bei $70-80^\circ \text{C}$ langsam zu der Lösung von Li-Phenylacetylid in 200 ml Dioxan zugegeben. Das nach dem üblichen Aufarbeiten in Äther gelöste Reaktionsprodukt kristallisiert bei Zugabe von Petroläther aus. Zuerst kristallisiert das Dianlagerungsprodukt in Form weißer Tafeln aus, danach das Cyclopenten in Form von büscheligen Nadeln. Durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Äther-Petroläther oder Benzol-Petroläther werden die beiden Komponenten gereinigt.

Dianlagerung :

Schmp. = $107-108^\circ \text{C}$

Ausbeute = 4,6 g, das entspricht 22 % der Theorie

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (318,4) Ber.: 82,98 % C, 6,96 % H

Gef.: 82,89 % C, 6,89 % H

Cyclisiertes Produkt

Schmp. = 105°C

Ausbeute (bezogen auf Methylcyclopentenon)

= 3,1 g, das entspricht 23 % der Theorie

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$ (198,3) Ber.: 84,81 % C, 7,12 % H

Gef.B 84,45 % C, 7,16 % H

Molekulargewichtsbestimmung nach Kast

Gef.: MG: 203

XVII. Methyl-bis-(phenyläthynyl)-carbinol

XVIII. Isopropyl-methyl-phenyläthynyl-carbinol

Nach der allgemeinen Vorschrift I wurden folgende Mengen

eingesetzt :

3 g LiNH_2

12 g Phenylacetylen

5 g Dimethylacetylaceton

Das Dimethylacetylaceton wurde bei 85°C zu der Lösung von Li-Phenylacetylen in Dioxan gegeben. Danach wurde noch fünf Minuten am Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der Äther abgezogen und der Rückstand mit Petroläther 60-90 aufgenommen, mit Tierkohle gekocht, filtriert und abgekühlt. Dabei kristallisierte ein Reaktionsprodukt in Form gelblicher Nadeln aus. Nach wiederholtem Umkristallisieren erhält man das Methyl-bis-(phenyläthynyl)-carbinol in Form rein weißer Nadeln. Das Produkt löst sich in H_2SO_4 konz unter Bildung des entsprechenden kations mit violetter Farbe. Die Mutterlaugen werden eingedampft und der verbleibende Rückstand im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen. Der Vorlauf besteht aus nicht umgesetzten Phenylacetyl. Das danach übergehende Isopropyl-methyl-phenyläthynyl-carbinol wird mit Petroläther 30-80 aufgenommen. Beim Kühlen erhält man das zweite Reaktionsprodukt in Form weißer Nadeln, die sich identisch erweisen mit dem aus Isopropyl-methylketon erhaltenen Produkt.

Methyl-bis(phenyläthynyl)-carbinol :

Schmp. = 112°C

Ausbeute (bezogen auf Spaltprodukt)

= 6,1 g, das entspricht 55 % der Theorie

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$ (246,3) Ber.: 87,77 % C, 5,73 % H

Gef.: 87,75 % C, 5,58 % H

Um die Substanz eindeutig zu identifizieren wurde die Alkoholfunktion mit p-Nitrobenzoylchlorid verestert.

Schmp. = 107-108(Z)

$C_{25}H_{17}O_4N$ (395,4) Ber.: 75,94 % C, 4,33 % H, 3,54 % N
Gef.: 76,00 % C, 4,52 % H, 3,59 % N

Isopropyl-methyl-phenyläthinyll-carbinol

Sdp._{12 mm} = 133-135° C

Schmp. = 44-45° C

Ausbeute (bezogen auf Spaltprodukt)
= 4,1 g, das entspricht 49 % der Theorie

$C_{13}H_{16}O$ (188,3) Ber.: 82,93 % C, 8,57 % H
Gef.: 82,71 % C, 8,63 % H

XIX. Isopropyl-phenyl-phenyläthinyll-carbinol

Nach der allgemeinen Vorschrift I wurden folgende Mengen eingesetzt :

1,5 g $LiNH_2$

6 g Phenylacetylen

4 g 2.2.Dibenzoylpropan

Es konnte nur eine Komponente der Säurespaltung isoliert werden. Nach dem üblichen Aufarbeitungsprozeß wird nach Abziehen des Äthers der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen. Die dabei als Hauptmenge übergehende Fraktion wird beim Abkühlen fest und läßt sich aus Benzol-Petroläther umkristallisieren.

Sdp._{12 mm} = 200-205° C

Schmp. = 62-63° C

$C_{18}H_{18}O$ (250,3) Ber.: 86,36 % C, 7,25 % H
Gef.: 85,98 % C, 7,11 % H

XX. p.p'-Biphenylen-bis-(phenyl-phenyläthynyl-carbinol)

Analog zu Vorschrift II wurden folgende Mengen eingesetzt :

1 g LiNH_2

4 g Phenylacetylen

4 g p.p'-Dibenzoylbiphenyl

Nach der gewöhnlichen Aufarbeitungsmethode wurde der Äther in einer Schale abgedampft und die zurückbleibenden Kristalle aus Petroläther umkristallisiert. Die Substanz löst sich in H_2SO_4 konz unter Kationbildung mit intensiv blauvioletter Farbe.

Schmp. = 175°C

Ausbeute = 2,8 g, das entspricht 44 % der Theorie

$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (566,7) Ber.: 89,01 % C, 5,34 % H

Gef. 88,78 % C, 5,24 % H

XXI. 1.5.-Diphenyl-7-benzoyl-heptim(1)-ol-3.

Bei diesem Ansatz wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift II, jedoch unter Einsatz nur der halbmolaren Menge Li-Phenylacetylid gearbeitet.

3 g reines Li-Phenylacetylid wurden in 100 ml Dioxan gelöst und zu der gekühlten Lösung von 5 g Dibenzoylbutan in Dioxan langsam zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgte wie üblich. Der nach Abdampfen des Äthers erhaltene halbkristalline Rückstand wurde mit Tierkohle aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Danach ist das Reaktionsprodukt rein weiß.

Schmp. = $132-133^\circ \text{C}$

Ausbeute = 2,6 g, das entspricht 38 % der Theorie

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (368,5) Ber.: 84,75 % C, 6,57 % H

Gef.: 84,75 % C, 6,50 % H

Um die bei der Umsetzung von Diketonen mit Phenylacetylen erhaltenen Produkte eindeutig zu identifizieren, wurden einige der Reaktionsprodukte mit Raney-Nickel in Methanol hydriert und dabei die Aufnahme von H_2 quantitativ verfolgt. Außerdem wurden die hydrierten Produkte analysiert.

XXII. 1.8.Diphenyl-3.6.-dimethyloctandiol-3.6.

In einer gewöhnlichen Hydrierapparatur wurden 10 g Raney-Nickel in Methanol vorhydriert und danach 1,592 g (1/200 Mol) des in Methanol gelösten 1.8.Diphenyl-3.6.dimethyl-octadiin (1.7.)-diols(3.6.) zugegeben. Innerhalb von fünf Minuten ist die Hydrierung beendet. Das Raney-Nickel wird abfiltriert und die Lösung zur Entfernung des kolloidalen Aluminiums mit Tierkohle gekocht. Das Filtrat wurde eingeeengt und heiß bis zur Trübung mit H_2O versetzt. Das Reaktionsprodukt kristallisiert beim Abkühlen in Form farbloser Nadeln aus. Das Reaktionsprodukt kann aus Äther-Petroläther umkristallisiert werden.

Schmp. = 73-75° C

Aufnahme : Theorie = 448 cm³

Aufnahme : praktisch aufgenommene Menge = 440 cm³

Ausbeute = 1,6 g, das entspricht 98 % der Theorie

$C_{22}H_{30}O_2$ (326,5) Ber.: 80,93 % C, 9,26 % H

Gef.: 80,24 % C, 9,40 % H

XXIII. 1-phenäthyl-4-methyl-cyclopentanol(1)

Die Hydrierung erfolgte nach der bereits unter (XII) beschriebenen Methode. Es wurde 1,000 g 1.Phenyläthynyl-4-methyl-cyclopenten-(4)-ol 1. eingesetzt. Die Aufnahme von H_2 war nach vier Minuten beendet. Das hydrierte Produkt kann aus Äther-Petroläther umkristallisiert werden und fällt dann in Form farbloser Nadeln an.

Schmp. = 76-77° C

Aufnahme : Theorie = 339,5 cm³

Aufnahme : praktisch aufgenommene Menge = 330 cm³

C₁₄H₂₀O(204,3) Ber.: 82,30 % C, 9,87 % H

Gef.: 81,67 % C, 9,68 % H

XXIV. Methyl-bis-(-phenäthyl)-carbinol

Unter den üblichen Bedingungen wurden 1,232 g (1,200 Mol) Methyl-bis- phenyäthynyl-carbinol hydriert. Die Aufnahme des H₂ erfolgt sehr schnell. Das aufhydrierte Reaktionsprodukt kann aus Methanol-Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert werden. Die dabei erhaltenen farblosen Nadeln zerfließen beim Trocknen im Exsikator, woraus wir folgerten, daß das Produkt Kristallwasser enthält. Das wurde durch die Analyse bestätigt. Das wasserfreie Produkt läßt sich im Vakuum destillieren.

Sdp._{13 mm} = 210-212° C

Schmp. = 50-51° (mit Kristallwasser)

Aufnahme : Theorie = 448,5 cm³

Aufnahme : praktisch aufgenommene Menge = 455 cm³

C₁₈H₂₂O · 1H₂O(272,4) Ber.: 79,37 % C, 8,88 % H

Gef.: 79,03 % C, 8,91 % H

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- (1.) H.BECKER: Einführung in die Elektronentheorie
organisch-chemischer Reaktionen.
Berlin 1961. Verlag der Wissenschaften.
S. 220
- (1a.) dto dto S. 289
- (1b.) dto dto S. 236
- (2.) z.B. L.F. FIESER: Verlag Chemie, 1954. S.129
- (3.) K.F. BONHOEFFER, Z. Physik. Chem. 181 A, 441 (1938)
W.D. WALTERS:
- (4.) W. SCHLENK, W. Chem. Ber. 62, 920 (1929)
SCHLENK jun.:
- (5.) W.V. EVANS, J. Am. Chem. Soc. 64, 2865 (1942)
R. PEARSON:
- (6.) R.E. DESSY, J. Am. Chem. Soc. 80, 5824 (1958)
G.S. HANDLER:
- (7.) H. GILMAN, J. Am. Chem. Soc. 62, 1243 (1940)
R.G. JONES:
- (8.) C.G. SWAIN, J. Am. Chem. Soc. 73, 870 (1951)
H.B. BOYLES:
- (9.) G.E. DUNN, Can. J. Chem. 34, 75 (1956)
H. WARKENTIN:
- (10.) C.G. SWAIN, J. Am. Chem. Soc. 72, 518 (1950)
L. KENT:
- (11.) H. GILMAN, Rec. Trav. Chim. 55, 577 (1936)
M. LICHTENWALTER:
- (12.) C.G. SWAIN: J. Am. Chem. Soc. 69, 2306 (1947)
- (13.) J.W. BAKER, J. Am. Soc. 1089 (1949)
H.B. HOPKINS:
- (14.) E.F. PRATT, J. Am. Chem. Soc. 75, 3739 (1953)
K. MATSUDA:
- (15.) W.RIED, H. LUKAS: Chem. Ber. 93, 589 (1960)
- (16.) W.RIED, W. DONNER, Chem. Ber. 94, 1051 (1961)
W. SCHLEGELMILCH:
- (17.) G. SANTERRE, C.J. J. Am. Chem. Soc. 80, 1254 (1958)
HANSFETE, T.J.
CROWELL:

- (18.) W. RIED, Teil der Dissertation, Ffm, 1962.
W. FASTABEND: - unveröffentlicht.
- (19.) LANDOLT-BÖRNSTEIN: Bd 1, 3
- (20.) Chem. Reviews, 112 (1955)
- (21.) H.H. GÜNTARD: Helv. Chim. Acta, 34, 39-46 (1951)
- (22.) H. KELM: Diplomarbeit, Ffm, 1961.
- (23.) E. FOX, M. MARTIN: Proc. Roy. Soc., London, A 162, 419 (1937)
- (24.) V.M. ZEZYULINSKII: Zhur. Fis. Khim. 25, 702 (1951)
- (25.) J.M. WIDOM, J. Am. Chem. Soc. 79, 1383 (1957)
R.J. PHILLIPS,
M.E. HOBBS:
- (26.) P. DIEHL: Helv. Physica Acta 30, 91 (1957)
- (27.) D. HADZI, Hydrogen Bonding, Pergamon Press.
H.W. THOMPSON: Beitrag von E. LIPPERT, S. 217
- (28.) G.C. PIMENTEL: J. Am. Chem. Soc. 79, 3323 (1957)
- (29.) A.E. MARTIN, Proc. Roy. Soc., London. A 162, 419 (1937)
J.J. FOX:
- (30.) R.M. BADGER, J. Chem. Phys. 839 (1937)
S.H. BAUER:
- (31.) E. GRAY: Ann. Chim. 3, 335 (1948)
- (32.) G.M. BARROW: J. Chem. Phys. 59, 1129 (1955)
- (33.) O.R. WULF, J. Am. Chem. Soc. 57, 1464 (1935)
U. LIDDEL:
- (34a.) G.E. HILBERT, O.R. Nature (London) 135, 147 (1935)
WULF, S.B. HENDRICKS,
O. LIDDEL:
- (34b.) G.E. HILBERT, O.R. J. Am. Chem. Soc. 58, 548 (1936)
WULF, S.B. HENDRICKS,
O. LIDDEL:
- (35.) A. ASHDOWN, J. Chem. Soc. 1454 (1948)
T.A. KLETZ:
- (36.) W. LÜTTKE, R. MECKE: Z. Phys. Chem. 196, 56 (1950)
- (37.) I.M. HUNSBERGER: J. Am. Chem. Soc. 72, 5626 (1950)
- (38.) A.E. MARTIN: Nature, 166, 474 (1950)

- (39.) W.C. COBURN, J. Am. Chem. Soc. 80, 1318 (1958)
E. GRUNWALD:
- (40.) M. FUSON, J. Chem. et Physik 55, 454 (1958)
P. PINEAU,
M.L. JOSIEU:
- (41.) R.V. EVANS: J. Chem. Soc. 3055 (1953)
- (42.) Z. JOZITSCH: Journ. Russ. phys. chem. Ges. 34, 101
- (43.) J.V. NEF: Ann. 308, 282 (1899)
- (44.) E.E. SMISSMANN, J. Am. Chem. Soc. 78, 3395 (1956)
R.H. JOHNSON:
- (45.) E.D. VENUS-DANILOVA, Zhr. Obschchei. Khim 23, 1139 (1953)
M.V. GORELIK:
- (46.) C.D. HURD, J. Am. Chem. Soc. 53, 1074 (1931)
F.L. COHEN:
- (47.) F.J. WILSON, J. Chem. Soc. 123, 2617 (1922)
W.N. HYSLOP:
- (48.) M. FETIZON, Compt. rend. 238, 2542 (1954)
H. FRITEL,
P. BARANGER:
- (49.) J. CYMERMAN, J. Chem. Soc. 2268 (1949)
P. ROWE-SMITH:
- (50.) R.B. DAVIS, P.HURD: J. Am. Chem. Soc. 77, 3284 (1955)
- (51.) K.V. AUWERS, Ann. 426, 229 (1922)
H. JACOBSEN:
- (52.) K.V. AUWERS, Ann. 472, 300 (1929)
F. BERGMANN:
- (53.) Z. JOZITSCH, Journ. Russ. phys. chem. Ges. 42, 1492
KOSCHELM:
- (54.) J. HINE: Reaktivität und Mechanismus, George
Thieme Verlag, Stuttgart, 1960. S. 287
- (55.) V. PRELOG, Helv. Chim. Act. 32, 1187 (1949)
M. KOBELT:
- (56.) R. HUISGEN: Angew. Chemie 69, 341 (1957)
- (57.) Hs.H. GUNTARD, Helv. Chim. Acta 34, 39 (1951)
T. GÄUMANN:

- (58.) Hs. H. GÜNTARD, Helv. Chim. Acta 39, 356 (1956)
T. BURER:
- (59.) T. MIYAZAWA: J. Chem. Soc., Japan, 74, 743 (1953)
- (60.) V.M. ZEZYULINSKII: Zhur. Fis. Khim. 25, 702 (1951)
- (61.) Organic Synth. Bd 3, S. 251
- (62.) Organic Synth. Bd 2, S. 169
- (63.) Organic Synth. Bd 3, S. 20
- (64.) CLAISEN: Chem. Ber. 38, 695 (1905)
- (65.) K.V. AUWERS, Ann. 426, 229 (1922)
H. JACOBSEN:

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof.
Dr. W. Ried, unter dessen Leitung die
vorliegende Arbeit in der Zeit von
November 1960 bis November 1962 ange-
fertigt wurde, danke ich für Überlassung
des interessanten Themas, sowie für
zahlreiche Hinweise und Anregungen.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren
Professoren :
Czerny, Daenzer, Fischer, Gleu, Hartmann,
O'Daniel, Ried, Royen, Wieland.
Ihnen allen sei an dieser Stelle für meine
Ausbildung gedankt.

Lebenslauf

Am 4.11.1931 wurde ich als zweites Kind des Prokuristen Friedrich Donner und dessen Frau Else Donner geb. Sachs in Apolda/Thüringen geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule von 1938 bis 1942 wurde ich Schüler des Real-Gymnasiums in Apolda und legte dort 1950 die Reifeprüfung ab.

Die Nichtzulassung zum Studium und eine Verpflichtung zum Dienst in der Volkspolizei veranlaßten mich zur Flucht in die Bundesrepublik.

Von 1950 bis 1952 arbeite ich in der Vereinigten-Glanzstoff-Fabrik, Kelsterbach und nahm im W.S. 1952 das Studium der Chemie an der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main auf.

Dortselbst legte ich 1956 das Vorexamen und 1960 das Diplom-Chemiker Hauptexamen ab.

Seit 1960 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft am organisch-chemischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main beschäftigt.

Ich bin seit 1960 verheiratet.

